



Universidade de Brasília

Programa de Pós-Graduação em Física

Instituto de Física – IF

**“Estudo das Propriedades Termo - Estruturais e
Ópticas da Matriz Vítreia LBA na Ausência de
Dopantes Intencionais e Dopada com
 TiO_2 e/ou Nd^{3+} ”**

Valdeir Antônio da Silva

Brasília, 14 de Agosto de 2013.

Valdeir Antônio da Silva

**“Estudo das Propriedades Termo - Estruturais e
Ópticas da Matriz Vítreá LBA na Ausência de
Dopantes Intencionais e Dopada com
 TiO_2 e/ou Nd^{3+} ”**

*Dissertação submetida ao Programa
de Pós-Graduação em Física da
Universidade de Brasília, como
requisito para a obtenção do Título de
Mestre em Física, sob orientação do
Prof. Dr. Paulo César de Moraes e co-
orientação do Prof. Dr. Noelio Oliveira
Dantas.*

Brasília, 14 de Agosto de 2013.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade de
Brasília. Acervo 1010825.

Silva, Valdeir Antônio da.
S586e Estudo das propriedades termo-estruturais e ópticas
da matriz vítrea LBA na ausência de dopantes intencionais
e dopada com TiO_2 e/ou Nd^{3+} / Valdeir Antônio da Silva. --
2013.
xi, 130 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Brasília,
Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em
Física, 2013.
Inclui bibliografia.
Orientação: Paulo César de Moraes.

1. Vidro. 2. Cerâmica vitrificada. 3. Cristalização.
4. Titânio. 5. Neodímio. I. Moraes, Paulo César de.
II. Título.

CDU 666.1

**“Estudo das propriedades termo-estruturais e ópticas da matriz
vítrea LBA na ausência de dopantes intencionais e dopada com
 TiO_2 e/ou Nd^{3+} ”**

Por

Valdeir Antônio da Silva

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como
parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada por:



Prof. Paulo César de Moraes
IF/UnB



Prof. José A. H. Coaquira
IF/UnB



Prof. Leonardo G. Paterno
IQ/UnB

Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

"Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo.
Aquilo que colocarmos nela, corre por nossa conta."

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas oportunidades que me foram concedidas, tornando possível a conclusão de mais uma etapa em minha vida.

À minha família pelo carinho, compreensão, apoio e companheirismo.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Paulo César de Moraes e Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas, pela excelente orientação, dedicação, competência, ensinamentos, paciência e amizade durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Márcio Luis Ferreira Nascimento pela imprescindível disponibilidade em discutir os resultados de Análise Térmica Diferencial e pela prontidão em responder questões talvez ingênuas de minha parte.

Aos autores do “*software Judd-Oflet*”, Prof Dr. Noelio Oliveira Dantas, Prof. Dr. Elias Oliveira Serqueira e ao Dr. Rodrigo Ferreira de Moraes, por disponibilizar este recurso imprescindível no cálculo dos parâmetros espectroscópicos.

Ao Prof. Dr. Sebastião William da Silva do Instituto de Física da UnB, por auxiliar nas medidas de Raman e pela disponibilidade de discutir resultados.

Ao Prof. Dr. José Antônio H. Coaquira do Instituto de Física da UnB, por disponibilizar fornos elétricos, os quais foram utilizados nos tratamentos térmicos referente aos resultados apresentados e discutidos na seção [IV.2](#).

Ao Prof. Dr. Elias Oliveira Serqueira da UFTM, Uberaba, pelo apoio nas medidas de fotoluminescência, tempo de vida e de índice de refração, realizadas no LNMIS - UFU (Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores - UFU).

Aos Professores que tive no Instituto de Física da UnB, pela oportunidade de aprender e conviver.

Aos queridos amigos conquistados no Instituto de Física da UnB: Junior, Thiago Jesus, Thiago Cunha, Jorge, Marco Antônio, Fabio Nakagomi, Leandro, Mario, José Silva, Neimar, Cintia Larice, Queila, Nadia,... e tantos outros.

Aos funcionários do Instituto de Física da UnB: Sandra, Tales e Daniel.

Ao CNPq e a CAPES quanto a fomentos disponibilizados para desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	VI
RESUMO	VIII
ABSTRACT	X

CAPÍTULO I

I. INTRODUÇÃO	1
I.1. OBJETIVOS	5

CAPÍTULO II

II. FUNDAMENTAÇÃO	7
II.1. VIDROS	7
II.1.1. DEFINIÇÕES DE VIDROS	7
II.1.2. ASPECTOS FENOMENOLÓGICOS (PROPRIEDADES TÉRMICAS)	10
II.1.3. NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS EM VIDROS	13
II.2. TEORIA JMAK	16
II.3. TEORIA DE JUDD - OFELT (JO)	19
II.3.1. PROBABILIDADE DE EMISSÃO ESPONTÂNEA OU TAXA DE TRANSIÇÃO	24
II.3.2. TEMPO DE VIDA	24
II.3.3. RAZÃO DE RAMIFICAÇÃO OU TAXA DE BRANCHING	26
II.3.4. SECÇÃO EFICAZ DE EMISSÃO	26
II.3.5. EFICIÊNCIA QUÂNTICA	27
II.4. PROCESSOS NÃO RADIATIVOS	27
II.4.1. DECAIMENTO MULTIFÔNON	28
II.4.2. RELAXAÇÃO CRUZADA	29

II.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	30
II.5.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	30
II.5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS - X (DRX)	32
II.5.2.1. PERIODICIDADE DO CRISTAL E A ANÁLISE DE FOURIER	32
II.5.2.2. CONDIÇÕES DE DIFRAÇÃO	33
II.5.2.3. EQUAÇÃO DE SCHERRER	35
II.5.3. MICROSCOPIA RAMAN	39
II.5.4. ABSORÇÃO ÓPTICA	41
II.5.5. FOTOLUMINESCÊNCIA	42
II.5.6. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA: CONCEITOS BÁSICOS	43

CAPÍTULO III

III. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	47
III.1. ESTEQUIOMETRIA E SÍNTESE DAS AMOSTRAS	47
III.2. PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS	50
III.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS	50
III.4. MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	51
III.5. MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS - X (DRX)	51
III.6. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN	52
III.7. MEDIDAS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	52
III.8. MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA (AO).	53
III.9. MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL).	53

CAPÍTULO IV

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
IV.1. CONTROLE DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DA MATRIZ VÍTREA LBA: $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) NA AUSÊNCIA DE DOPANTES INTENCIONAIS	54
IV.2. PARÂMETROS TÉRMICO-ESTRUTURAIS DA MATRIZ VÍTREA LBA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TiO_2	70
IV.3. PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS DE ÍONS DE Nd^{3+} INSERIDOS NA MATRIZ VÍTREA LBA: TEORIA DE JUDD-OFELT	81
IV.4 INFLUÊNCIA DA CODOPAGEM COM TITÂNIO NOS PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS DE ÍONS DE Nd^{3+} INSERIDOS NA MATRIZ VÍTREA LBA: TEORIA DE JUDD-OFELT	92

CAPÍTULO V

V.1. CONCLUSÕES GERAIS	100
V.2. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	102
REFERÊNCIAS	103

APÊNDICE

AP-I. ÍONS TERRAS RARA	119
AP-II. REGRAS DE SELEÇÃO	123
AP-III. TABELA DAS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS E DOS ELEMENTOS DA MATRIZ $U^{(A)}$ PARA O ÍON Nd^{3+}	125
AP-IV. VALORES TÍPICOS DOS PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS OBTIDOS PELA TEORIA DE JUDD-OFELT PARA Nd^{3+}	127

LISTA DE FIGURAS

- Figura II.1.** Representação bidimensional: a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal hipotético A_2O_3 , b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade. Na figura os íons maiores em azul e os menores em cinza representam os átomos de oxigênio (O) e os cátions (A), respectivamente. (ZACHARIASEN, 1932). 8
- Figura II.2.** Definição de temperatura de transição vítrea T_g . a) Variação do volume específico v com a temperatura (l : líquido; ls : líquido superesfriado; c : cristal; v : vidro), b) Variação do calor específico c (ZARZYCKI, 1991). 11
- Figura II.3.** Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto de transição T_g , considerando $U_1 < U_2 < U_3$ (ZARZYCKI, 1991). 12
- Figura II.4.** Variação da energia livre Δg_r para formação de um núcleo em função de r . 14
- Figura II.5.** Curva teórica da fração da amostra cristalizada, (a) $x(t)$ em função do tempo de tratamento, (b) $x(T)$ em função da temperatura de tratamento. 18
- Figura II.6.** Esquema representativo de relaxação cruzada entre íons vizinhos (MINISCALCO, 1993). 29
- Figura II.7.** Ilustração Geométrica da Fórmula de Scherrer (CULLITY, 1978). 36
- Figura II.8.** Efeito do tamanho do cristal no pico de difração (CULLITY, 1978). 37

Figura II.9. Modelo ilustrativo de um pico de difração: a) caso real, b) caso hipotético (CULLITY, 1978).	37
Figura II.10. Mecanismos do Espalhamento Raman Ressonante. Em (a) e (b) observa-se a ressonância com o fóton incidente e espalhado, respectivamente, para o processo Stokes. Em (c) e (d) observa-se a ressonância com o fóton incidente e espalhado, respectivamente, para o processo Anti-Stokes (RODELLA, 2001).	40
Figura II.11. Digrama dos níveis de energia do íon de Nd^{3+} (CARNALL et al., 1968).	42
Figura II.12. Representação esquemática do princípio de operação da AFM (Catálogo do SPM-9600 – Shimadzu).	44
Figura II.13. Representação esquemática de um artefato da imagem AFM que é causado por efeitos de convolução entre a ponta de sondagem e o nanocristal (NC). No painel (a), uma parte do NC esférico está inserida dentro da superfície vítrea, em que sua altura é equivalente ao raio R . No painel (b), o NC esférico está depositado sobre a superfície de um substrato, de maneira que sua altura corresponde ao diâmetro $D = 2 R$ (DANTAS et al., 2012).	45
Figura IV.1. Curva DTA: a) da composição química LBA, b) da matriz vítrea LBA ($\beta = \pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$).	57
Figura IV.2. a) DTA e b) DRX da matriz vítrea LBA tratada termicamente. O símbolo * identifica a fase LiBO_2 , ° identifica a fase $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ e + identifica os picos compostos pelas duas fases.	59
Figura IV.3. Tamanho médio dos nanocristais estimado pela equação de SCHERRER (1918). As curvas médias são apenas guias para os olhos.	61

Figura IV.4. Curvas de DTA com taxas de aquecimento de 5 a 25°C/min.	62
Figura IV.5. Parâmetros térmicos. a) Energia de ativação da cristalização a partir da proposta de linearização de KISSINGER (1956), b) fração cristalizada da amostra c) Índice de Avrami e d) Energia de ativação da cristalização a partir da proposta de correção de MATUSITA e SAKKA (1980)	65
Figura IV.6. Parâmetros térmicos calculados a partir da nossa proposta de ajuste para a fração da amostra cristalizada (seção II.2,cap.II).	65
Figura IV.7 Imagens de Microscopia Óptica (a) e de AFM da superfície da matriz LBA tratada termicamente por 0h (b), 1h (c) e 5h (d,e,f) a 450°C.	68
Figura IV.8 Curva DTA da matriz LBA não dopada e dopada com concentrações crescentes de TiO ₂ , obtidos a uma taxa de aquecimento constante de 20°C/min.	72
Figura IV.9 Espectros Raman da matriz LBA não dopada e dopada com concentrações crescentes de TiO ₂ (sem tratamento térmico prévio).	74
Figura IV.10 Difrátograma da matriz LBA não dopada e dopada com concentrações crescentes de TiO ₂ , submetida a tratamento térmico em T _{C1} .	76
Figura IV.11 Difrátograma da matriz LBA não dopada e dopada com concentrações crescentes de TiO ₂ , submetida a tratamento térmico em T _{C2} . O símbolo (*) indica a competição LiAlO ₂ ↔LiTiO ₂ .	77

Figura IV.12	Tamanho médio dos nanocristais em função da concentração de TiO_2 , para as amostras tratadas termicamente em T_{C2} por 10 minutos. As linhas médias são apenas guias para os olhos.	78
Figura IV.13	Ajuste Raman para algumas amostras submetidas a tratamentos térmicos na temperatura T_{C2} ; $x = 0$ (a, b) e $x = 4,0$ (c, d).	79
Figura IV.14	Espectros de absorção óptica da matriz vítrea LBA não dopada e dopada com $5,0\text{Nd}_2\text{O}_3$ (wt%).	82
Figura IV.15	Comportamento dos parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4,6}$ em função da concentração de Nd_2O_3 (wt%).	83
Figura IV.16	Curvas DTA das amostras $\text{LBA} + y\text{Nd}_2\text{O}_3$, com y variando de 0 a 5,0 (wt%).	85
Figura IV.17	Comportamento da densidade em função da concentração de Nd_2O_3 (wt%). A barra de erro consiste no desvio padrão na densidade calculada.	86
Figura IV.18	Espectros de fotoluminescência da matriz vítrea LBA não dopada e dopada com $5,0\text{Nd}_2\text{O}_3$ (wt%).	87
Figura IV.19	a) tempo de vida experimental, b) eficiência quântica. As linhas médias representam apenas guias para os olhos.	89
Figura IV.20	Espectros Raman da matriz vítrea LBA não dopada e dopada com 3,0 e $5,0\text{Nd}_2\text{O}_3$ (wt%).	90
Figura IV.21	Espectros de absorção óptica da amostra $\text{LBA} + 2,0\text{Nd}_2\text{O}_3$ não dopada e dopada com 5,0wt% de TiO_2 .	93

Figura IV.22. Espectro de fotoluminescência no infravermelho próximo da amostra LBA + 2,0Nd ₂ O ₃ não dopada e dopada com 5,0wt% de TiO ₂ .	93
Figura IV.23 Parâmetros de intensidade de JO em função da concentração de TiO ₂ . A barra de erro consite na qualidade dos resultados obtidos pelo método dos mínimos quadrados.	94
Figura IV.24 Taxas de transição radiativas (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2,11/2,13/2}$) em função da concentração de TiO ₂ .	95
Figura IV.25. Qualidade espectroscópica em função da concentração de TiO ₂ . A reta consiste em um ajuste linear.	96
Figura IV.26. Espectros Raman da matriz vítrea LBA não dopada e dopada com 5,0wt% de TiO ₂ e/ou 2,0wt% de Nd ₂ O ₃	97
Figura IV.27. Influência da concentração de TiO ₂ na intensidade da banda de absorção OH.	98
Figura IV.28 Comportamento da eficiência quântica em função da concentração de TiO ₂ . Conforme explicado no texto, a eficiência quântica mostrou-se praticamente constante com a adição de titania.	99
Figura AP.1. Digrama dos níveis de energia do íon de Nd ³⁺ (CARNALL et al., 1968).	122

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1. Cálculo da massa utilizada e ponto de fusão de cada composto químico.	47
	48
Tabela III.2. Amostras dopadas com concentrações crescentes de TiO_2 .	
Tabela III.3. Amostras dopadas com concentrações crescentes Nd_2O_3 .	49
Tabela III.4. Amostras dopadas com 2% em peso de Nd_2O_3 e co-dopadas com concentrações crescentes de TiO_2 .	49
Tabela III.5. Características comerciais dos reagentes.	49
Tabela III.6. Características dos elementos químicos utilizados.	50
Tabela IV.1. Temperaturas características da composição química e da matriz vítrea LBA (em °C, considerando a taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$).	57
Tabela IV.2. Temperaturas características (T_g , T_x e T_{c1}) e o índice de Avrami n da matriz LBA, considerando diferentes taxas de aquecimento β .	58
Tabela IV.3 Temperatura características da matriz LBA (em °C) dopada com concentrações crescentes de titânio.	73
Tabela IV.4 Parâmetros espectroscópicos; taxa de transição $A(^4F_{3/2}, ^4I_7)(\text{cm}^2)$, taxa de ramificação $\beta(^4F_{3/2}, ^4I_7)$ e a seção eficaz de emissão $\sigma(J, J')(x10^{-22}\text{cm}^2)$, em função da concentração de	87

Nd₂O₃ (wt%).

Tabela IV.5 Parâmetros espectroscópicos; Densidade n , índice de refração IR , tempo de vida experimental $\tau_{exp}(\mu s)$, tempo de vida radiativo $\tau_{rad}(\mu s)$, eficiência quântica $\eta(J)$ e a qualidade espectroscópica χ . 88

Tabela AP.1 Propriedades dos íons terra rara (TR³⁺) 121

Tabela AP.2 Tabela das transições e dos elementos de matriz $U^{(\lambda)}$ 126

Tabela AP.3 Probabilidade de Emissão Espontânea $A(^4F_{3/2}, ^4F_{J'}) (s^{-1})$. 127

Tabela AP.4 Taxa de Ramificação $\beta(^4F_{3/2}, ^4F_{J'})$ (%). 128

Tabela AP.5 Parâmetros de Intensidade Ω_{λ} ($10^{-20} cm^2$). 128

Tabela AP.6 Seção Eficaz de Emissão $\sigma(^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{J'}) (x10^{-21} cm^2$ 128

Tabela AP.7 Qualidade Espectroscópica $-\chi$ 129

Tabela AP.8 Tempo de Vida Luminescente (Experimental) (μs). 129

Tabela AP.9 Tempo de Vida Radiativo (Calculado) (μs). 130

Tabela AP.10 Eficiência Quântica $\eta(J)$ (%). 130

RESUMO

Uma nova matriz vítrea com composição química nominal, LBA: $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%), sem dopantes intencionais e dopada com TiO_2 e/ou Nd^{3+} , foi sintetizada pelo tradicional método de fusão e suas propriedades físicas foram investigadas pelas técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA), Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL), Espectroscopia Raman (ER), Microscopia de Força Atômica (AFM), Difração de Raios-X (DRX) e por cálculos realizados com base na teórica JMAYK e na Teoria de Judd-Ofelt (JO). Foi investigado a cinética de cristalização da matriz LBA, **não dopada**, bem como as fases cristalinas formadas (LiBO_2 e $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$) durante o processo de tratamento térmico a 450°C , por intervalos de tempo crescentes, na faixa de 1h a 7h. Cálculos JMAYK, conjuntamente com Medidas de AFM, revelaram que a cristalização inicia-se preferencialmente na superfície e evolui para o volume em função do tempo de tratamento. Os parâmetros térmicos e a energia de ativação do sistema vítreo LBA foram obtidos pelo Método Não Isotérmico de análise de reações térmicas. Também foi investigada a cinética de cristalização da matriz LBA, não dopada e **dopada** com concentrações crescentes de $x\text{TiO}_2$ ($x = 0; 0,5; 1,0; 1,5; \dots; 5,0$)(wt%) , bem como as fases cristalinas formadas (LiBO_2 , LiAlO_2 e LiTiO_2), durante o processo de tratamento térmico na primeira e na segunda temperatura de máximo da cristalização, T_{C1} e T_{C2} , por intervalos de tempo crescentes. Análises térmicas e estruturais evidenciaram uma competição entre fases cristalinas, LiAlO_2 - LiTiO_2 , devido à co-dopagem com TiO_2 .

A matriz vítrea LBA proposta neste trabalho, foi sugerida como meio hospedeiro para íons de neodímio, a fim de investigar a influência da variação do campo cristalino nos parâmetros espectroscópicos deste sistema. Para obter tais parâmetros, utilizou-se a Teoria de Judd-Ofelt. Foram calculados os parâmetros de intensidade, Ω_λ ; probabilidade de emissão espontânea, $A(^4F_{3/2}, ^4I_J)$; a taxa de ramificação, $\beta(^4F_{3/2}, ^4I_J)$; a seção eficaz de emissão $\sigma(J, J')$; eficiência quântica $n(J)$; o tempo de vida radiativo τ_{rad} e a qualidade espectroscópica, χ . A codopagem com TiO_2 modificou o ambiente químico e promoveu variação significativa da qualidade espectroscópica. Além disso, diminui a intensidade de absorção da “banda água” (OH). Esta é uma importante fonte de supressão de luminescência (*quenching*).

Foi investigado a devitrificação da matriz LBA, um importante passo na elucidação da estrutura vítrea, bem como, sugerimos a aplicação em sistemas fotônicos, quando dopada com Nd^{3+} e/ou codopada com TiO_2 . Por fim, nós esperamos que estes resultados possam incentivar novas pesquisas sobre esta matriz vítrea utilizando outras técnicas de caracterização.

Palavras-Chave

Vidros, Vitrocerâmica, Cristalização, Teoria JMK, Teoria de Judd-Ofelt, Neodímio, Titânio, LiBO_2 , LiTiO_2 , LiAlO_2 , $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$.

ABSTRACT

A new glass matrix with chemical nominal composition, LBA: $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) without intentional doping and doped with TiO_2 and/or Nd^{3+} was synthesized by the traditional fusion method and their physical properties were investigated by the Differential Thermal Analysis, Optical Absorption, Photoluminescence, Micro Spectroscopy Raman, Atomic Microscopy Force and X-ray Diffraction techniques, and by the calculation performed on the basis of JMayK and Judd-Ofelt (JO) theories. Were investigated crystallization kinetic of undoped LBA matrix, as well as, crystalline phase formed (LiBO_2 e $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$) during heat treatment process at 450°C , by increasing time intervals in the range of 1 to 7 hour. Calculations JMayK together with AFM measurements revealed that the crystallization starts and progresses preferentially at the surface for volume as a function of treatment time. Thermal parameters and the activation energy of the glass system LBA were obtained by Non-Isothermal analysis method of thermal reactions. Was also investigated the crystallization kinetics of the matrix LBA, doped and undoped, with increasing concentrations of $x\text{TiO}_2$ ($x = 0; 0,5; 1,0; \dots; 5,0$)(wt%), as well as, the crystalline phases formed (LiBO_2 , LiAlO_2 e LiTiO_2) during the heat treatment process on the first and second maximum temperature of crystallization, T_{C1} and T_{C2} , for increasing time intervals. Thermal and structural analysis revealed a competition between crystalline phases, LiAlO_2 - LiTiO_2 due to presence with TiO_2 .

The glassy matrix LBA proposed in this work was tested as a host medium, for neodymium ions in order to investigate the influence of the

variation in the crystal field on the spectroscopic parameters of this system. For these, we used the Judd-Ofelt theory. They were calculated the intensity parameters, Ω_λ ; the spontaneous emission probability, $A(^4F_{3/2}, ^4I_J)$; the branching rate, $\beta(^4F_{3/2}, ^4I_J)$; the effective emission section, $\sigma(J, J')$; the quantum efficiency, $n(J)$; the radiative life time, τ_{rad} ; and spectroscopic quality, χ . The presence of TiO_2 modifies the environment and promotes significant variation of spectroscopic quality. It also decreases the absorption intensity of the “water” band (OH). This is an important source of suppression of luminescence (*quenching*).

Was investigated the devitrification of LBA matrix, an important step in the elucidation of the glassy structure, as well as, we suggest the application in photonic systems, when doped with Nd^{3+} and/or doped with TiO_2 . Finally, we hope that these results will encourage further research on this glass matrix using other characterization techniques.

Keywords

Glass, Glass Ceramic, Crystallization, Jmayk Theory, Judd-Ofelt Theory, Neodymium, Titanium, LiBO_2 , LiTiO_2 , LiAlO_2 , $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$.

CAPÍTULO I

I. INTRODUÇÃO

Vidros são materiais fascinantes, tanto do ponto de vista fundamental como da aplicação tecnológica. Eles estão entre os materiais mais antigos da história da humanidade. Contudo, raramente são formados na natureza. Em geral, a vitrificação “natural” ocorre apenas quando lava derretida atinge a superfície da crosta da terra e é resfriada rapidamente, ou devido ao aumento repentino da temperatura em impactos de meteoros, ou por meio de processos biológicos, que em alguns casos raríssimos podem levar à formação de vidros, como os esqueletos de algumas esponjas de águas profundas que são ricos em SiO_2 na fase amorfa (ZARZYCKI, 1991). Fora esses casos, todos os vidros são essencialmente produtos artificiais.

A formação de vidros ocorre a partir de uma classe muito diversificada de materiais, com suas características peculiares. Vidros halogenetos (VIIA), por exemplo, são particularmente interessante devido às suas excepcionais características ópticas. Em particular, o vidro fluorozirconato, descoberto em 1974, que é constituído principal por ZrF_4 (mais e 50%), associado com BaF_2 (30%) e outros fluoretos adicionais, tal como, AlF_3 ou LnF_3 (Ln = lantânideo) (POULAIN e LUCAS, 1975). Devido à alta transmissão no infravermelho (até 10 μm), esse material torna-se um forte candidato para aplicação em fibras ópticas (LUCAS, 1986). A região no diagrama de fases que prevê a formação desse sistema vítreo é bastante pequena. Uma das composições químicas desse sistema com menor tendência de devitrificação é: $57\text{ZrF}_4 \cdot 34\text{BaF}_2 \cdot 5\text{LaF}_3 \cdot 4\text{AlF}_3$ (ZARZYCKI, 1991).

Já os vidros calcogenetos são baseados nos elementos do grupo VI (S, Se, Te), calcogênios, combinados com elementos do grupo IV (Si, Ge) e do grupo V (P, Sb) - portanto não contêm oxigênios. O sistema binário As_2S_3 apresenta uma ótima transmissão no infravermelho ($12\text{ }\mu\text{m}$) e alta estabilidade química comparada a outros materiais transparentes (ZARZYCKI, 1991). Ainda, a respeito dos calcogenetos, pode-se citar o sistema ternário Ge-As-Si, dentre outros, com aplicação em ópto-acústica (KRAUSE et al., 1970).

Uma classe muito especial de materiais são os vidros metálicos, que têm recebido significativo destaque nas últimas décadas devido às suas possíveis aplicações tecnológicas (ZARZYCKI, 1991). Contudo, esses somente podem ser obtidos mediante taxas de resfriamento relativamente ultra-altas ($10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$), comparadas a outros sistemas vítreos. Em geral, vidros metálicos podem ser sub-divididos em duas classes principais; i) aqueles formados por ligas metal-semimetal, geralmente na proporção 80/20; e ii) aqueles formados por ligas metal-metal razão 50/50 (ZARZYCKI, 1991).

Vidros óxidos, contudo, representam mais de 95% dos vidros transformados em produtos industriais. Existem vidros óxidos de um único componente (um único óxido *formador* de rede vítrea) como SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 e GeO_2 . Existem sistemas vítreos binários, oriundos da combinação de dois óxido formadores de rede, como $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$. Por fim, a grande maioria dos sistemas vítreos, inclusive o utilizado nesse trabalho, são formados pela combinação de óxidos formadores de rede com outros óxidos denominados *modificadores* de rede bem como óxidos *intermediários*, resultando em sistema ternários, quaternários e etc (ZARZYCKI, 1991).

O sistema vítreo lítio-boro-aluminato (LBA: $\text{LiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) em particular, sintetizado e investigado nesse trabalho, apresenta características muito interessantes. O óxido de boro B_2O_3 é um formador de vidro por excelência. Já óxido de lítio (LiO_2) reduz a viscosidade e, conseqüentemente, aumenta a tendência à devitrificação. Por outro lado, adição de Li^+ aumenta a resistência à umidade atmosférica. Além disso, adicionando-se Al_2O_3 a durabilidade química destes vidros em geral aumenta, conseqüentemente, ampliando suas aplicações tecnológicas.

Todas as composições vítreas apresentam certa tendência à devitrificação (*i.e.*, cristalização), em maior ou menor grau, em dado intervalo de temperatura, que varia com a composição química (VARSHNEYA, 1994). Esse é um processo dinâmico, que passa por dois estágios: *nucleação* e *crescimento de cristais* (conforme seção II.1.3). Em vidros sem agentes nucleantes, a cristalização superficial geralmente prevalece, apesar de algumas vezes ser observada também cristalização interna. Para distinguir um processo do outro, e para obter informações sobre a dinâmica de nucleação e crescimento, medições sistemáticas da fração da superfície ou do volume do material transformado (vidro-cristal) devem ser feitas e os dados analisados à luz da teoria JMAK. Essa é uma teoria detalhada da cinética de cristalização, desenvolvida no final da década de 1930 e início da década de 1940. As letras J, M, A, Y e K são as iniciais dos nomes dos principais autores dessa, a saber; JOHNSON e MEHL (1939), AVRAMI (1939, 1940, 1941), YEROFEYEV (1946) e KOLMOGOROV (1937).

O impacto da cristalização em aplicações tecnológicas tem motivado intensa atividade científica, com o objetivo de entender e controlar esse

processo. Pode-se destacar a busca por vitrocerâmicas cintiladoras (OSORIO et al., 2009; POLOSAN e SECU, 2010), dosímetros (WATANABE et al., 1996) e o estudo da influência do campo cristalino nas propriedades ópticas de íons de terras raras inseridos em vitrocerâmicas (DANTAS et al., 2011; INOUE et al., 2003). Aliás, sistemas vítreos dopados com íons de terras raras, em particular Nd^{3+} , têm provado ser eficientes candidatos para sistemas fotônicos, tais como, fibras ópticas e dispositivos nanoestruturados (MOON e SCHAAFSMA, 2000; SANGHERA e AGGARWAL, 1999; GONÇALVES et al., 2008; DANTAS et al., 2010; SERQUEIRA et al., 2006), uma vez que eles apresentam boa estabilidade mecânica, térmica e química, condutividade e capacidade térmica compatíveis com dispositivos fotônicos. Novos sistemas vítreos com novas composições químicas têm sido atualmente investigados a fim de aperfeiçoar suas propriedades espectroscópicas (como por exemplo, taxas radiativas). O sistema vítreo lítio-boro-aluminatos (LBA) comparado a outros sistemas vítreos tal como fosfatos, silicatos, os quais são conhecidos por apresentar alta seção eficaz de emissão, tem suas vantagens particulares, tal como, apresentar gap óptico relativamente largo (~ 300 nm) ao ponto de ser possível observar transições eletrônicas do grupo $^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2}$, $^4D_{5/2}$, $^2I_{11/2}$, $^4D_{1/2}$ do terra rara Nd^{3+} .

I.1. OBJETIVOS

Este trabalho teve dois objetivos principais:

- 1) Investigar a cinética de nucleação e de cristalização, isotérmica e não-isotérmica, em um sistema vítreo, a saber, LBA: $\text{LiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, bem como as possíveis fases cristalinas formadas.
- 2) Investigar a dependência dos parâmetros espectroscópicos de íons de terras raras, neste caso Nd^{3+} , decorrente da variação do campo cristalino, devido à codopagem com um agente modificador de rede vítreo.

Apresentam-se a seguir os objetivos específicos para que se cumpram os objetivos gerais:

- Efetuar uma pesquisa bibliográfica sobre produção e caracterização de vidros à base de óxidos;
- Efetuar um estudo detalhado de Teoria JMAK;
- Efetuar um estudo detalhado da Teoria de Judd-Ofelt ([JUDD, 1962](#); [OFELT, 1962](#));
- Sintetizar o sistema vítreo LBA e investigar as propriedades ópticas, térmicas e estruturais desse novo sistema, em função da temperatura de tratamento térmico, ou seja, em função da devitrificação (cristalização);
- Sintetizar o sistema vítreo LBA dopado com concentrações crescentes de óxido de titânio TiO_2 (óxido modificador de rede), investigar a influência desse agente nucleante na cinética de cristalização e nas propriedades térmicas e estruturais desse sistema;

- Sintetizar o sistema vítreo LBA dopado com concentrações crescentes de óxido de neodímio Nd_2O_3 e investigar as taxas de transições radiativas dessa terra rara inserida no sistema LBA;
- Investigar a influência dos modos vibracionais do sistema vítreo LBA na eficiência quântica do estado $^4F_{3/2}$ do íon Nd^{3+} ;
- Sintetizar o sistema vítreo LBA dopado com concentrações crescentes de óxido de titânio TiO_2 (óxido modificador de rede) e codopado com $2,0\text{Nd}_2\text{O}_3$ (wt%) e investigar influência da variação do campo cristalino nas taxas de transição radiativas do íon Nd^{3+} ;
- Divulgar, junto à comunidade científica, os resultados experimentais e as conclusões correspondentes a este trabalho.

CAPÍTULO II

II. FUNDAMENTAÇÃO

Nesse capítulo serão abordados diversos tópicos necessários para análise e discussão dos resultados apresentados no capítulo IV. Serão apresentados modelos teóricos e uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas.

II.1. VIDROS

II.1.1. DEFINIÇÕES DE VIDROS

Um vidro, operacionalmente, é um sólido obtido congelando um líquido sem cristalização; estruturalmente, um vidro consiste num sólido não-cristalino. A primeira definição, além de não ser sempre verdadeira, não ajuda muito quando a origem da amostra preparada for desconhecida. Já a segunda, aparentemente simples, é bastante geral, pois todo vidro é um sólido não-cristalino, mas nem todo sólido não-cristalino é um vidro; por exemplo, o estado gel. Segundo ZARZYCKI (1991): “um vidro é um sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea.”

Os vidros são caracterizados não só pela ausência de cristalinidade, mas, sobretudo, por passarem progressivamente a um estado cada vez mais fluido à medida que ocorra variação na temperatura. No decorrer dessa mudança ocorre uma modificação de propriedades denominada *transição vítrea*. Diante disso, não importa a forma de obtenção do estado vítreo, porém, deve-se enfatizar a transição vítrea. Na Figura II.1 pode-se visualizar uma representação esquemática das estruturas cristalina e vítrea para uma mesma

composição. Observe que, apesar da perda da periodicidade de longo alcance, os íons permanecem com a mesma coordenação (nesse caso).

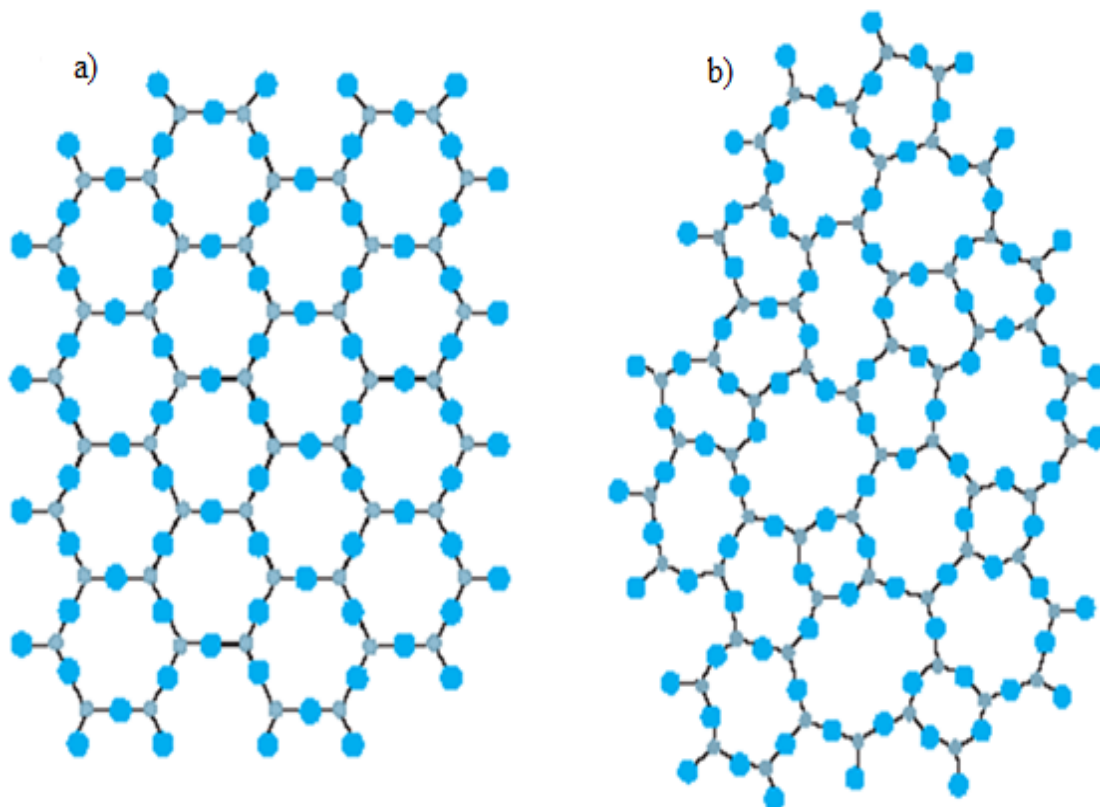


Figura II.1. Representação bidimensional: a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal hipotético A_2O_3 , b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade. Na figura os íons maiores em azul e os menores em cinza representam os átomos de oxigênio (O) e os cátions (A), respectivamente. (ZACHARIASEN, 1932).

Na tentativa de estabelecer as condições de vitrificação para óxidos simples, com a fórmula estequiométrica A_mO_n (Fig. II.1), em que A representa o cátion e O representa o oxigênio, GOLDSCHMIDT (1926) sugeriu que o critério poderia ser a razão entre os raios iônicos r_A/r_O . Para óxidos *formadores* de vidro a razão deve estar entre 0.2 e 0.4. Realmente, todos os óxidos

formadores de vidros obedecem a esse critério. Contudo, existem vários óxidos que possuem baixa habilidade de vitrificar, que também obedecem àquele critério (NASCIMENTO, 2004).

Alguns anos mais tarde, ZACHARIASEN (1932), ainda pensando em óxidos simples, sugeriu que substâncias vitrificáveis são aquelas que podem formar redes tridimensionais estendidas sem periodicidade, com uma quantidade de energia contida na estrutura comparável àquela da rede cristalina correspondente. Daí surgiu a noção de aleatoriedade estrutural e foram idealizadas novas regras para a formação de vidros, de acordo com as quais um vidro óxido será formado (NASCIMENTO, 2004):

- 1) se o número de átomos de oxigênio ao redor dos cátions (átomo A na Fig. II.1) for pequeno;
- 2) se os átomos de oxigênio estiverem ligados a não mais do que dois cátions e não formarem outras ligações com outros cátions;
- 3) se os poliedros de oxigênio compartilham vértices entre si, e não arestas ou faces;
- 4) se pelo menos três vértices em cada poliedro de oxigênio for compartilhado.

As implicações estruturais desse modelo de rede aleatória levaram à classificação dos cátions como *formadores de rede* (por exemplo: B, Si, Ge, P), *modificadores de rede* (como Pb, íons alcalinos e de terras-raras) e *intermediários* (entre eles Al, Ti, Zr e Be) (NASCIMENTO, 2004).

ZACHARIASEN (1932), em seguida, dirigiu-se ao problema da formação

de vidros óxidos mais complexos, obtidos pela adição de vários óxidos, por exemplo, sistemas ternários ($\text{LiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$). Ele modificou levemente as regras de formação, sugerindo que para formar um vidro óxido complexo é necessário que:

- 1) a amostra contenha uma porcentagem suficiente de cátions cercados por tetraedros ou triângulos de oxigênios;
- 2) os tetraedros ou triângulos somente podem ter vértices em comum e não face ou arestas;
- 3) átomos de oxigênio podem ser ligados somente a dois cátions e não podem formar ligações com outros.

Essas três últimas regras, na verdade, significam que vidros óxidos necessitam conter uma proporção apreciável de cátions capazes de vitrificar por si mesmo e que podem ser adicionados outros cátions, sendo esses capazes de substituir aquele de forma isomórfica. Isso permite obter sistemas binários, ternários, e etc.

II.1.2. ASPECTOS FENOMENOLÓGICOS (PROPRIEDADES TÉRMICAS)

Para melhor compreender as propriedades térmicas do vidro, considera-se uma variável termodinâmica, como o volume específico V , em função da temperatura T . Por meio da [Figura II.2](#) acompanha-se como o volume específico V , ou calor específico c , de uma substância vitrificável varia com a temperatura T .

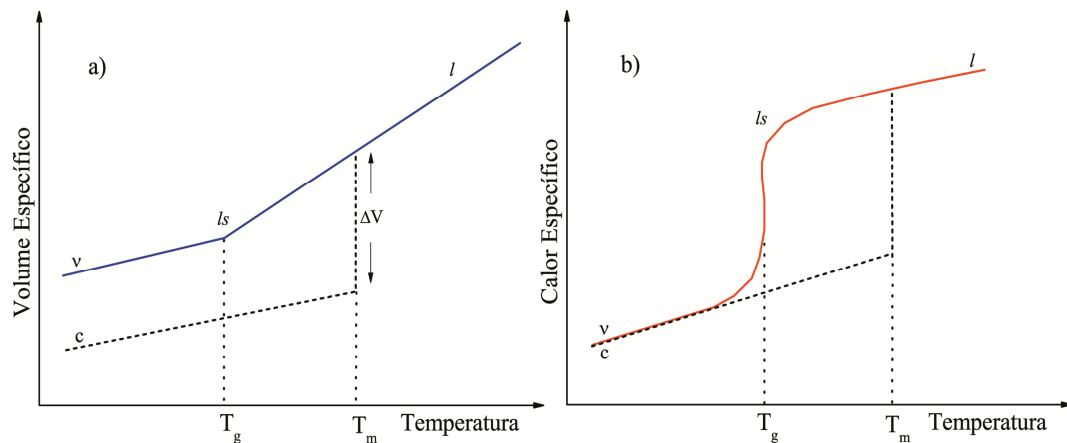


Figura II.2. Definição de temperatura de transição vítrea T_g . a) Variação do volume específico v com a temperatura (l : líquido; ls : líquido superesfriado; c : cristal; v : vidro), b) Variação do calor específico c (ZARZYCKI, 1991).

A partir de um líquido a uma temperatura elevada, a diminuição da temperatura provoca primeiro uma contração. Quando o ponto de fusão (*melt temperature*, T_m) é atingido, dois fenômenos podem ocorrer:

- I) o líquido cristaliza-se e a descontinuidade ΔV surge;
- II) o líquido passa para um estado superesfriado não ocorrendo a cristalização.

No primeiro caso, ao se completar a cristalização, à medida que o calor é retirado do material, o sólido resultante contrai-se novamente, tornando a inclinação da curva menor do que no estado líquido – cerca de 1/3. No segundo caso, o material ignora a existência do ponto de solidificação e segue a extensão da curva l do líquido, além do ponto T_m , sem descontinuidade. A diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido superesfriado, com certa temperatura T_g , o qual se solidifica rapidamente e o coeficiente angular da curva decresce para se aproximar ou se igualar ao do

sólido cristalizado. Essa mudança na curva de esfriamento marca a passagem de um líquido superesfriado ao vidro, sendo caracterizada por uma *temperatura de transição vítrea* ou *temperatura de transformação vítrea*, T_g .

A temperatura de transição vítrea pode ser entendida como a menor temperatura onde ainda se observa movimento molecular estrutural. A viscosidade η do líquido aumenta continuamente, à medida que a temperatura diminui, e a passagem por T_g corresponde a uma viscosidade de aproximadamente 10^{12} Pa·s.

A uma pressão constante, a posição do ponto de transição T_g não é fixa como é T_m , mas varia com a taxa com que o líquido é esfriado. O resfriamento rápido tem o efeito de deslocar T_g para temperaturas altas, como pode se observar pela [Figura II.3](#).

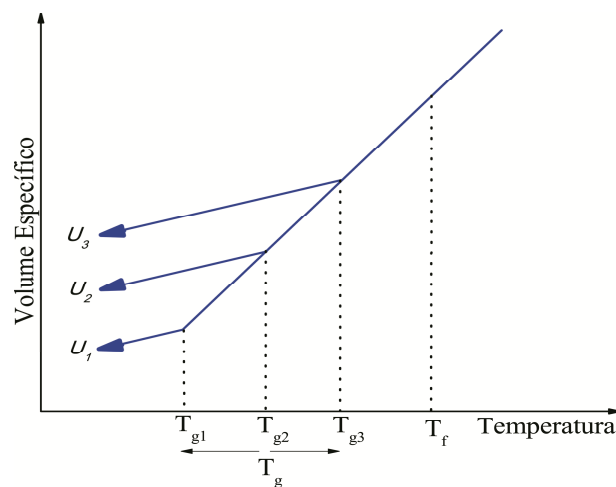


Figura II.3. Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto de transição T_g , considerando $U_1 < U_2 < U_3$ (ZARZYCKI, 1991).

O contrário acontece quando se esfria lentamente. Por essa razão é preferível substituir a temperatura T_g por um intervalo de transição vítrea ou de

transformação vítrea (T_g), onde os limites inferior e superior são definidos respectivamente pelas taxas mais baixa e mais alta de resfriamento usado.

Os valores de T_g obtidos dependem dos tipos de experimentos dos quais são extraídos, podendo haver pequenas variações. Portanto, quando se fala no valor de T_g , para ser rigoroso, é necessário indicar o método usado e as condições em que foi obtido.

Investigar experimentalmente tais eventos termodinâmicos implica em utilizar técnicas de análise térmica. Uma área que integra o estudo de diversas propriedades térmicas dos materiais em função da temperatura. De maneira geral, consiste em observar algum efeito sobre as propriedades do material estudado à medida que se varia a temperatura. Logo, a técnica experimental Análise Térmica Diferencial (DTA), foi empregada nesse trabalho e será discutida na seção [II.5.1](#).

[II.1.3. NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS EM VIDROS](#)

Quando existem condições favoráveis, pode ocorrer surgimento de pequenos aglomerados em uma dada matriz vítrea, que constituem o ponto de partida para desenvolvimento de regiões ordenadas (*i.e.*, cristalinas). Esses aglomerados, ou embriões, apresentam flutuações constantes no tamanho e são criados ou destruídos de acordo com flutuações estruturais produzidas por agitação térmica. Existe, portanto, certo tamanho crítico do embrião, a partir do qual será desenvolvida uma nova fase cristalina denominada núcleo, como mostra a [Figura II.4](#). Esse processo é denominado de nucleação e a velocidade com que ela ocorre é a taxa de nucleação.

A transformação do líquido super-resfriado (vidro) para cristal, ou seja, a formação de embrião é acompanhada por uma variação negativa na energia livre Δg_v por unidade de volume. Se o embrião for considerado esférico de raio r , então essa variação corresponde à liberação de uma quantidade de energia igual a $(4/3)\pi r^3 \Delta g_v$. Contudo, a formação de um embrião é acompanhada pela criação de uma interface a qual tem energia Δg_s por unidade de área. Para um embrião de raio r o consumo de energia é igual a $4\pi r^2 \Delta g_s$. A energia total Δg_r necessária para formação de um núcleo de raio r é dada pela formula (ZARZYCKI, 1991):

$$\Delta g_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \Delta g_s \quad (\text{II. 1})$$

A Figura II.4 mostra o comportamento da variação de Δg_r com r . Para núcleos relativamente pequenos, o termo associado à superfície (r^2) predomina e Δg_r aumenta, enquanto que para núcleos relativamente grandes o termo negativo associado ao volume (r^3) predomina. O máximo em r_c indica o raio crítico. Após este tamanho o embrião pode torna-se um núcleo.

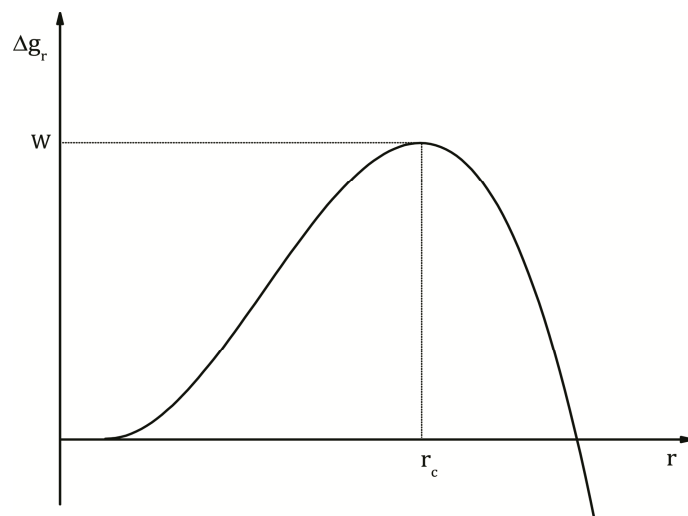


Figura II.4. Variação da energia livre Δg_r para formação de um núcleo em função de r .

A nucleação é classificada de acordo com a origem dos núcleos, podendo ser: volumétrica (interna) ou superficial (superfície). Na primeira, os embriões se formam no volume; enquanto na segunda, eles ocorrem a partir da superfície e cresce em direção ao volume do vidro.

A nucleação superficial ocorre com mais frequência que a volumétrica, no entanto é menos estudada. Segundo [ZANOTTO, 1993](#) esse fato está associado à dificuldade de controle e caracterização das superfícies dos vidros – principalmente referente à ação de impurezas e defeitos, que podem causar a nucleação superficial. Neste trabalho contornamos essas dificuldades técnicas utilizando controles cuidadosos das superfícies, tratamentos térmicos em temperaturas adequadas e microscopia AFM.

Sabe-se que a nucleação superficial é promovida por trincas ou defeitos superficiais, ligações quebradas, impurezas, etc. Tais origens classificam-na enquanto nucleação heterogênea. Logo, a nucleação promovida de forma aleatória num volume que ocorre em sistemas estruturalmente, quimicamente e energeticamente homogêneos é classificada como nucleação homogênea. Na prática, a nucleação homogênea é difícil de ocorrer porque todo material real contém algum tipo de defeito.

Um embrião previamente nucleado pode desenvolver devido à adição sucessiva de átomos. Isso leva à formação de uma partícula cristalina que cresce a uma determinada taxa. Esse processo é denominado cristalização.

A cristalização é governada por quatro fatores principais: o tempo, a temperatura, a nucleação e a estrutura interna (como defeitos, composição, etc). O tempo necessário para a cristalização é simplesmente um indicativo da velocidade da reação descrito pela equação de Arrhenius. Quando maior o

tempo maior é o arranjo extensivo dos átomos na estrutura. O fato de os vidros apresentarem difícil decomposição sob condições ambientais, mostra que a combinação de fatores é necessária para a transição de fase vidro-cristal. Entretanto, devemos esperar que a cristalização eventualmente ocorra mesmo à temperatura ambiente, pois a energia do vidro é superior à energia livre das fases cristalinas correspondentes.

II.2. TEORIA JMAYK

Dentre os vários métodos analíticos para estudos isotérmicos e não-isotérmicos de cristalização em vidros destacam-se a Teoria Clássica de Nucleação (ZARZYCKY, 1991), o Método de Kissinger (KISSINGER, 1956, 1957) e a Teoria JMAYK (LEE et al, 1999). Sendo essas as indicadas quando se utiliza caracterização por DTA (Differential Thermal Analysis, ou Análise Térmica Diferencial).

A Teoria JMAYK, desenvolvida por JOHNSON e MEHL (1939), AVRAMI (1939, 1940, 1941), YEROFEYEV (1946) e KOLMOGOROV (1937), possibilita estudar a energia de ativação da cristalização, bem como, a cinética de nucleação e crescimento. Essa teoria tem como ponto de partida a fração da reação ou no caso de cristalização, a fração cristalizada da amostra.

Em termos de equação, a fração da amostra convertida (vidro-cristal) em função do tempo (t) pode ser expressa como (LEE et al, 1999):

$$x(t) = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad , \quad (II.2)$$

onde n é o parâmetro de Avrami, que é relacionado ao mecanismo de crescimento dos cristais e k é a função de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) , \quad (\text{II.3})$$

onde k_0 é constante, E é a energia de ativação para cristalização, R é a constante universal dos gases e T a temperatura em Kelvin. Em condições isotérmicas k é uma constante.

$$x(t) = 1 - \exp(-(k_0 \exp(-E/RT)t)^n) . \quad (\text{II.4})$$

Uma aplicação típica da equação (II.2) é feita via o gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln(t)$, obtendo assim o parâmetro de Avrami n . Essa metodologia caracteriza o método isotérmico, pois k é constante.

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln(t) + cte . \quad (\text{II.5})$$

Neste trabalho é sugerida uma aplicação direta da eq. (II.4), ou seja, sem aplicar o logaritmo neperiano. Pois, baseando em dados experimentais, percebe-se que a área do pico de DTA apresenta uma relação “inversa” da fração da amostra cristalizada (i.e., após reação), durante o tratamento. Sendo assim, quando a amostra é previamente tratada a uma dada temperatura T por diferentes tempos t , surge a seguinte relação, em termos de separação de variáveis:

$$y(t) + x(t) = 1 , \quad (\text{II.6})$$

onde $y(t)$ é a fração amorfa da amostra, ou seja, sem reação, passível de reagir durante a aquisição do termograma (curva DTA). Logo, deve-se calcular a área sob o pico de DTA e em seguida normalizando de forma que a amostra não tratada termicamente assuma o valor: $y(t = 0) = 1$.

Assim, $x(t)$ pode ser obtida utilizando a equação (II.6). Analogamente, todo esse método pode ser repetido tomando a temperatura como variável e o tempo como uma constante, como mostra as equações (II.7), (II.8) e (II.9) (veja a [Figura II.5](#)).

$$y(T) + x(T) = 1 \quad ; \quad (\text{II.7})$$

$$x(T) = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad ; \quad (\text{II.8})$$

$$x(T) = 1 - \exp(-(k_0 \exp(-E/RT)t)^n) \quad . \quad (\text{II.9})$$

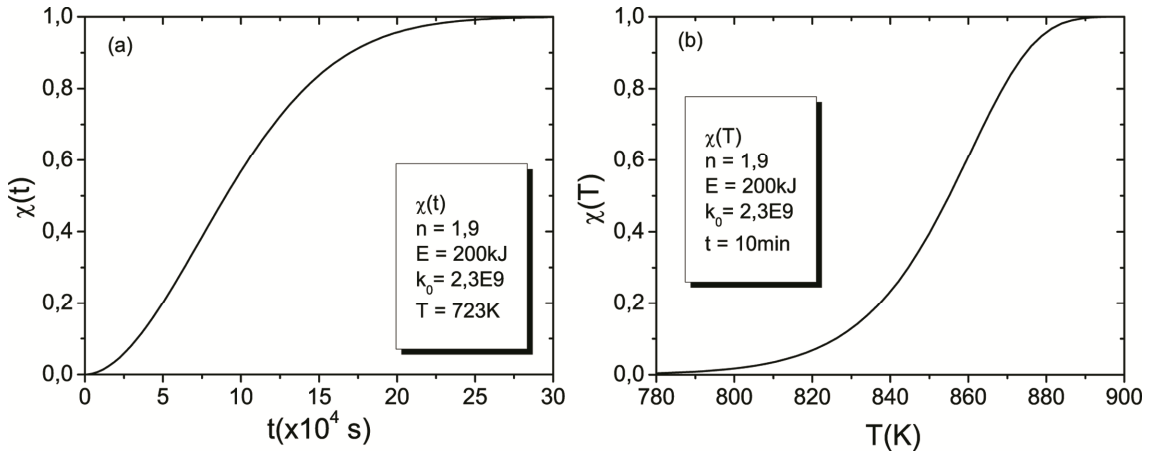


Figura II.5. Curva teórica da fração da amostra cristalizada, (a) $x(t)$ em função do tempo de tratamento, (b) $x(T)$ em função da temperatura de tratamento.

A utilização das equações (II.4) e (II.9) é limitada, pois esses métodos não expõem o mecanismo de cristalização. Apesar de fornecer a ordem cinética da reação, energia de ativação e o fator pré-exponencial.

Matusita e colaboradores (MATUSITA e SAKKA, 1980; MATUSITA et al, 1984) propuseram um método mais completo do que o método de linearização por \ln , considerando os dois mecanismos de cristalização; nucleação e crescimento. Além disso, distinguiram entre a cristalização de superfície (*surface crystallization*) e a cristalização no volume, (*bulk crystallization*). Esses pesquisadores propuseram a seguinte equação:

$$\ln(-\ln(1-x)) = -N \ln(\beta) - 1,052 \left(\frac{mE}{RT} \right) + \text{const.} \quad , \quad (\text{II. 10})$$

onde β é a taxa de aquecimento e m e N são fatores numéricos que caracterizam o mecanismo de cristalização. Empiricamente, quando a cristalização de superfície é dominante $m = N = 1$. Quando a cristalização do *bulk* é dominante, o número de núcleos pode variar durante a cristalização, tem-se $m = N$. Enquanto que $N = (m + 1)$ quando o número de núcleos é inversamente proporcional a taxa de aquecimento, sugerindo um crescimento tridimensional.

II.3. TEORIA DE JUDD - OFELT (JO)

A pesquisa por novos meios hospedeiros de íons de Terras Raras (TR) tem recebido destaque desde que Theodore H. Maiman (MAIMAN, 1960) anunciou a primeira operação satisfatória de um dispositivo LASER. Tal pesquisa baseia-se em ajustar os parâmetros espectroscópicos dos íons TR, obtidos pela teoria JO, às possíveis aplicações.

A fim de compreender a teoria JO, ao ponto de ser possível analisar os resultados obtidos, suponha que um elétron sofra uma transição (i.e., uma

mudança de estado), passando do orbital com os números quânticos n_1, l_1, m_1 para outro com os números quânticos n_2, l_2, m_2 . Então, dentro da aproximação do átomo de hidrogênio, o elétron sofrerá uma variação de energia ΔE , de acordo com a equação (GASIOROWICZ, 1979; ATKINS, 1999).

$$\Delta E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 E_0^2 \hbar^2 n^2} \quad . \quad (\text{II. 11})$$

Essa transição deve obedecer às regras de seleção:

$$\Delta l = \pm 1 \quad ; \quad \Delta m = 0 \quad . \quad (\text{II. 12})$$

Por exemplo, um elétron no orbital $4f$, tem-se $l = 3$. Nesse caso, segundo as leis da mecânica quântica, é permitida a transição para $l = 4$ e/ou $l = 2$ (orbital d). Entretanto, é proibida para $l = 3$ (orbital f). Verifica-se que pelas leis da mecânica quântica, transições entre estados $4f$, dentro de uma mesma configuração, são proibidas. Essa proibição ocorre porque todos os níveis de uma mesma configuração possuem mesma paridade para suas funções de onda (Regra de Laporte). No entanto, apesar de proibidas teoricamente, algumas transições de íons TR apresentam forte emissão (AP-I).

Em 1962, B. Judd e G. Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962), trabalhando separadamente, elaboraram um modelo no qual consideraram as contribuições dos termos de paridade ímpar da expansão do potencial cristalino (do meio hospedeiro) na função de onda da configuração $4F^N$. Tais termos misturam as funções de onda da configuração $4F^N$ com aquelas das configurações $4F^{N-1}5d$. Dessa forma, as funções ficam sem paridade definida e a regra de seleção é relaxada. Não é escopo deste trabalho, detalhar esse modelo. Será

feito somente uma apresentação dos conceitos fundamentais do mesmo. Cálculos detalhados podem ser encontrados em: JUDD, 1962; OFELT, 1962; CARNALL et al., 1968; SERQUEIRA, 2004; ZONETTI, 1999.

A teoria JO é um método muito eficiente para a análise das transições radiativas dos íons de TR^{3+} , pois relacionando a força de oscilador teórico, $f_{teo}(J, J')$, com o experimental, $f_{exp}(J, J')$, torna-se possível estimar vários parâmetros espectroscópicos dependentes do íon e do meio hospedeiro.

Antes de começar a lidar com os cálculos JO é importante salientar que essa teoria descreve bem as transições radiativas nos íons TR, mas não considera nenhum processo não radiativo. Desta forma, os resultados obtidos devem ser comparados com resultados medidos em amostras de baixa concentração, nas quais o principal meio de decaimento seja radiativo.

Segundo a literatura (JUDD, 1962; OFELT, 1962), a força de oscilador experimental de uma dada transição $J - J'$ está associada ao coeficiente de absorção através da seguinte forma:

$$f_{exp}(J, J') = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad , \quad (II.13)$$

onde $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção derivado da lei de Lambert-Beer obtido experimentalmente; ν é a frequência da transição; N é a concentração de íons/cm³; e e m são a carga e massa do elétron e c é a velocidade da luz no vácuo. Sendo utilizado o sistema de unidade CGS.

De acordo com a teoria JO, a força do oscilador de uma transição por dipolo elétrico do estado inicial $|aJ\rangle$ para um estado final $|bJ'\rangle$ pode ser expressa por:

$$f_{teo}^{DE}(J,J') = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{v_p}{(2J+1)} \chi S_{teo}^{DE}(J,J') \quad ; \quad (II.14)$$

$$S_{teo}^{DE}(J,J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle aJ | U^{(\lambda)} | bJ' \rangle|^2 \quad , \quad (II.15)$$

onde h é a constante de Planck; v_p é a frequência central do pico; $\chi = (n^2 + 2)^2 / 9n$; n é o índice de refração do meio; S_{teo}^{DE} é a intensidade de transição de linha (*line strength*); Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , são parâmetros de intensidade; e $U^{(\lambda)}$ são os elementos de matriz que conecta o estado inicial ao final, invariante com relação a matriz hospedeira e estabelecido por [CARNALL et al. \(1968\) \(AP-III\)](#).

Igualando a força do oscilador experimental ao teórico e em seguida isolando a linha de força $S^{DE}(J,J')$, definida por Condon e Shortley ([JUDD, 1962](#); [OFELT, 1962](#)), obtém-se:

$$\frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{v_p}{(2J+1)} \chi S^{DE}(J,J') = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \alpha(v) dv \quad ; \quad (II.16)$$

$$S^{DE}(J,J') = \frac{3h}{8\pi^2 m} \frac{(2J+1)}{v_p} \frac{1}{\chi} \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(v) dv \quad . \quad (II.17)$$

Após esse procedimento, esta linha de força pode ser chamada de linha de força experimental, uma vez que, depende de parâmetros semi-empíricos como índice de refração, concentração de íons e coeficiente de absorção óptica.

$$S^{DE}(J, J') = S_{exp}^{DE}(J, J') = \frac{3h}{8\pi^2 m} \frac{(2J+1)}{\chi} \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(v) dv . \quad (II. 18)$$

Para as transições via dipolo magnético, a força do oscilador é definida por:

$$f_{teo}^{DM}(J, J') = \frac{8\pi^2 m}{3h} \chi \frac{n^3 v_p}{(2J+1)} \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 |\langle aJ|L + 2S|bJ' \rangle|^2 . \quad (II. 19)$$

Vale salientar que, apesar de a contribuição devida aos dipolos magnéticos ser pequena, a força de oscilador total é dada por:

$$f_{exp} = f_{exp}^{DE} + f_{exp}^{DM} \quad ; \quad (II. 20)$$

$$f_{teo} = f_{teo}^{DE} + f_{teo}^{DM} . \quad (II. 21)$$

Utilizando o método dos mínimos quadrados, obtém-se os parâmetros de intensidade Ω_λ .

$$\frac{d}{d\Omega_\lambda} \sum_J \left(S_{exp}(J, J') - S_{teo}(J, J') \right)^2 = 0 . \quad (II. 22)$$

Os parâmetros Ω_λ podem ser utilizados para investigar a influência sofrida pelo íon TR, devido às alterações na matriz hospedeira. Em geral Ω_2 é dependente dos efeitos de curto alcance, como covalência e mudanças estruturais locais, enquanto que Ω_4 e Ω_6 são os parâmetros de longo alcance relacionados às propriedades estruturais do meio hospedeiro (LAHOZ et al., 2005). Segundo JORGENSEN e REISFELD (1983), os parâmetros Ω_4 e Ω_6 são

indicadores de viscosidade e rigidez do meio em que estão embebidos. A razão de Ω_4/Ω_6 define o parâmetro de qualidade espectroscópico X .

Nas próximas seções serão discutidos os parâmetros espectroscópicos definidos pela teoria JO, como a probabilidade de emissão espontânea $A(J, J')$, o tempo de vida radiativo e experimental de um dado estado $T(J)$, a seção eficaz de emissão $\sigma(J, J')$, a taxa de ramificação $\beta(J, J')$, a eficiência quântica $\eta(J)$, os parâmetros de intensidade Ω_λ , dentre outros.

No apêndice [AP-IV](#), são apresentados os valores típicos desses parâmetros para diferentes meios hospedeiros.

II.3.1. PROBABILIDADE DE EMISSÃO ESPONTÂNEA OU TAXA DE TRANSIÇÃO

Um elétron que se encontra inicialmente em um estado excitado J , pode mudar seu estado para um de menor energia J' , espontaneamente. Este fenômeno é denominado de transição eletrônica. A dependência desse processo com a quantidade e com o tempo determina a probabilidade de emissão espontânea $A(J, J')$.

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h} \frac{v^3}{(2J + 1)} [\chi^{S^{DE}}(J, J') + \chi^{S^{DM}}(J, J')] \quad . \quad (\text{II. 23})$$

II.3.2. TEMPO DE VIDA

Uma população em um nível j , $n_j(t)$, de um íon sujeito a uma excitação dependente do tempo $E(t)$ é dada por:

$$\frac{dn_j(t)}{dt} = \frac{n_j}{\tau_j} + E(t) \quad , \quad (\text{II. 24})$$

onde τ_j é o tempo de vida do nível, no qual estão incluídas todas as contribuições cabíveis, como emissões radiativas, não radiativas e processos de transferência de energia.

Interrompendo a excitação $E(t)$, o comportamento temporal da população e conseqüentemente da luminescência, é dada pela expressão:

$$n_j(t) = n_j(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right) , \quad (\text{II. 25})$$

onde $n_j(0)$ é a população do nível j no instante que a excitação foi interrompida. A equação (II. 24) pode ser expressa em termos da intensidade da radiação. O ajuste dessa função aos dados experimentais permite obter o *tempo de vida experimental*.

Do ponto de vista de teoria JO, uma vez determinados os valores de Ω_λ , determina-se a taxa de transição $A(J, J')$. O próximo parâmetro a ser calculado é o *tempo de vida radiativo* definido por:

$$\tau(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A(J, J')} , \quad (\text{II. 26})$$

onde a somatória sobre J' contabiliza todos os estados acessíveis a um elétron no estado J . Por exemplo, para um íon Nd^{3+} , tem-se:

$$\tau(^4F_{3/2}) = \frac{1}{A(^4F_{3/2}, ^4I_{9/2}) + A(^4F_{3/2}, ^4I_{11/2}) + A(^4F_{3/2}, ^4I_{13/2}) + A(^4F_{3/2}, ^4I_{15/2})}.$$

Assim, o cálculo do tempo de vida radiativo, $\tau(J)$, considera que todo elétron em um dado estado excitado decai emitindo um fóton, ou seja,

desconsidera qualquer tipo de perda de energia da transição, como fônons. No entanto, o tempo de vida experimental é um somatório de fatores de perda de energia, por exemplo, por meio de fônons ou processos de transferência para outros íons.

II.3.3. RAZÃO DE RAMIFICAÇÃO OU TAXA DE BRANCHING

A razão de Ramificação corresponde ao *peso*, ou probabilidade de um sistema excitado no estado J relaxar espontaneamente para um nível inferior específico J' em relação aos demais J' possíveis.

$$\beta(J, J') = \frac{A(J, J')}{\sum_{J'} A(J, J')} \quad . \quad (\text{II. 27})$$

II.3.4. SECÇÃO EFICAZ DE EMISSÃO

A probabilidade de emissão espontânea poder ser novamente utilizada. Agora para calcular a secção eficaz de emissão. Definida por:

$$\sigma(J, J') = \frac{\lambda_c^4 A(J, J')}{8\pi c n^2 \Delta\lambda} \quad , \quad (\text{II. 28})$$

onde λ_c é comprimento de onda central do pico de emissão e $\Delta\lambda$ é dado por:

$$\Delta\lambda = \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{I(\lambda_c)} \quad . \quad (\text{II. 29})$$

II.3.5. EFICIÊNCIA QUÂNTICA

A razão do tempo de vida experimental pelo radiativo (Seção III.3.2) determina a porção de transição radiativa do sistema. Essa razão é chamada de *eficiência quântica*, dada por:

$$\eta(J) = \frac{\tau_{exp}(J)}{\tau_{rad}(J)} \quad . \quad (II.30)$$

Percebe-se que a eficiência quântica é ditada pelo balanço entre as transições radiativas e não radiativas, como as relaxações do tipo multifônons, e os processos de transferência de energia. Portanto, apesar de não considerados de forma explícita pela teoria JO os processos não radiativos influenciam os parâmetros espectroscópicos.

II.4. PROCESSOS NÃO RADIATIVOS

Um sistema em que ocorre uma transição do estado fundamental para um estado excitado tende a retornar ao fundamental. Uma das formas de relaxação mais conhecidas desse sistema é a emissão de fótons, decaindo para os estados de mais baixa energia. Porém, existem outros processos que procedem da mesma forma e não necessariamente emitem fótons, ou seja, é de natureza não radiativa. Neste trabalho são considerados de forma direta e/ou indireta, dois processos não radiativos: Decaimento Multifônons e Relaxação Cruzada.

II.4.1. DECAIMENTO MULTIFÔNON

A teoria geral para os processos multifônons é relativamente complexa. Porém, vários métodos para o cálculo das taxas de transição não radiativas são propostos na literatura (WEBER, 1968; PARTLOW e MOOS, 1967; RISEBERG et al., 1967; SHINN et al., 1983). Entretanto, existe uma lei empírica que retrata, de forma razoável, as taxas de transição para qualquer íon lantanídeo:

$$W = Ce^{-\alpha\Delta E} \quad , \quad (\text{II.31})$$

onde C e α são constante características da matriz hospedeira e ΔE é a diferença de energia entre os estados envolvidos no processo.

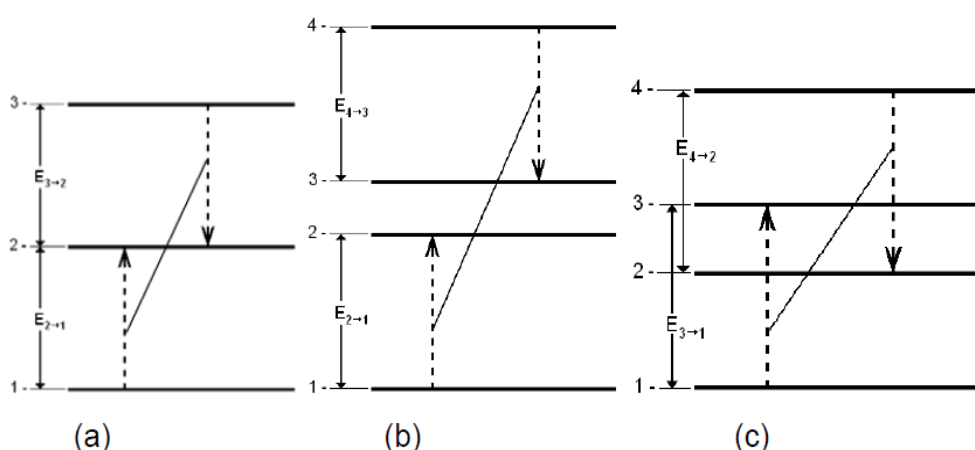
Em geral, os hospedeiros de íons de terras raras têm vibrações de rede característica. De acordo com essas vibrações, o íon terra rara pode transferir a energia da transição eletrônica para a rede na forma de modos vibracionais. A [Tabela II.1](#) apresenta alguns exemplos de materiais com seus respectivos valores de modos vibracionais.

[Tabela II.1](#) Energia de vibração de alguns compostos vítreos (SHINN et al., 1983)

Composto	Energia (cm ⁻¹)
LBA	1462
Sílica	1100
ZBLAN	580
Fluoroindatos	507
LaF ₃ (Cristal)	200

II.4.2. RELAXAÇÃO CRUZADA

A relaxação cruzada é um processo de transferência de energia entre íons, que depende da distância desses; logo, ela é dependente da concentração. A [Figura II.6](#) apresenta três diagramas, nos quais poderia ocorrer a transferência de energia entre íons. Na [Figura II.6\(a\)](#) um íon em seu estado fundamental, a partir da interação com um íon vizinho no segundo estado excitado, recebe parte da energia desse, antes que ele emita um fóton da sua fluorescência, migrando ambos para o primeiro estado excitado. A energia da configuração inicial (um íon no segundo estado excitado e outro no estado fundamental) e a energia da configuração final (dois íons no primeiro estado excitado) devem ser iguais, ou seja, a conservação da energia deve ser satisfeita no processo. Nas [Figuras II.6 \(b\) e \(c\)](#) é descrito o mesmo processo de interação entre os íons, porém, com estados finais diferentes do intermediário.



[Figura II.6](#). Esquema representativo de relaxação cruzada entre íons vizinhos (MINISCALCO, 1993).

II.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

O estudo deste trabalho procurou combinar várias técnicas experimentais, a saber: Análise Térmica Diferencial (DTA), Difração de Raios X (DRX), Microscopia de Força Atômica (AFM), Espectroscopia Raman, Absorção Óptica (AO) e Fotoluminescência (PL), as quais permitiram investigar um amplo leque de propriedades - sejam térmicas, estruturais, morfológicas e ópticas do material em questão. A seguir é apresentada uma breve discussão sobre cada uma dessas técnicas.

II.5.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A análise térmica é uma área que integra o estudo de diversas características térmicas dos materiais em função da temperatura. De maneira geral, consiste em observar algum efeito sobre as propriedades do material estudado à medida que se varia a temperatura. *Differential Thermal Analysis* (DTA), *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), *Thermogravimetry* (TG) e *Derivative Thermogravimetry* (DTG) são as técnicas mais populares de análise térmica. Um material quando passa de um estado físico para outro, por exemplo, de sólido para líquido, necessita absorver energia, sendo o processo chamado de endotérmico. Ao contrário, para a cristalização de um líquido superesfriado é necessário que o material libere energia, sendo esse processo exotérmico. Tais equipamentos utilizam um pequeno forno para o aquecimento da amostra a ser investigada, e uma referência. Ambas são colocadas em cadinhos situados sobre termopares. É dessa forma que as mudanças de entalpia são registradas. Basicamente, a variação da temperatura é feita por meio de resistências que controlam a taxa de aquecimento.

Na Análise Térmica Diferencial (DTA) as temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) são detectadas (a partir do potencial termoelétrico) e quando uma amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta sofre uma variação diferente da programada enquanto que a temperatura da referência permanece seguindo a taxa de aquecimento programada. Como resultado, ocorre uma variação $\Delta T = T_A - T_R$ registrada pelo calorímetro, como um pico ou um vale sobre uma linha de base.

Ao se completar a transição de fase ocorre um fluxo de calor e o estado de equilíbrio é reassumido, quando ΔT volta a um valor constante. Este valor de ΔT é proporcional à diferença de capacidade calorífica entre amostra e referência.

Esses processos podem ser considerados similares à termoluminescência (TL), uma vez que são medidos em função da temperatura, embora a segunda envolva a análise de emissão de luz estimulada pelo acréscimo de temperatura. Espera-se assim uma semelhança entre as equações que governam os processos. Pode-se então falar em ordem cinética da reação, energia de ativação e um fator pré-exponencial a ambas situações.

A analogia não vai tão longe ao ponto de relacionar diretamente as equações de taxas. Os métodos de análise para TL estão baseados em taxas de aquecimento lineares, e isto dificilmente pode ser obtido no caso das medidas de DTA, uma vez que, a reação térmica das amostras produz variação da temperatura. Este é o motivo de não ser possível relacionar diretamente as equações de taxas.

II.5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS - X (DRX)

II.5.2.1. PERIODICIDADE DO CRISTAL E A ANÁLISE DE FOURIER

Um cristal é um arranjo de subunidades idênticas no espaço. Essa subunidade é definida como célula unitária. Matematicamente, a estrutura cristalina é descrita por uma rede com uma base em cada ponto da rede.

A rede é definida por três vetores $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, de modo que cada posição, \vec{r} , é descrito por uma combinação linear destes vetores com coeficientes inteiros, ou seja, $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$. Isso significa que esses vetores são tais que, ocorre invariância no arranjo atômico, bem como, nas propriedades físicas sob uma translação (ZIMAN, 1972). Portanto, dado uma função $n(\vec{r})$ devemos ter:

$$n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{T}) \quad . \quad (\text{II. 32})$$

Devido à periodicidade, esta função pode ser expressa em série de Fourier:

$$n(r) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad , \quad (\text{II. 33})$$

onde, \vec{G} pertence ao espaço de Fourier ou espaço recíproco.

Para que a periodicidade seja mantida, os vetores \vec{G} devem ser tais que:

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}), \quad (\text{II. 34})$$

essa equação implica que o termo $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{T})$ seja unitário. Logo $\vec{G} \cdot \vec{T} = n2\pi$ (II. 34). Uma vez que o vetor translação é uma combinação linear de um conjunto de vetores com coeficientes inteiros, os vetores \vec{G} devem ser

expandidos em uma base do espaço recíproco a fim de que seja aplicável (II. 34). Tal base de vetores é convenientemente dada por:

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi \vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}; \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi \vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}; \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi \vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad (II. 35)$$

com $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ (h, k, l inteiros) (KITTEL, 1978).

II.5.2.2. CONDIÇÕES DE DIFRAÇÃO

A condição de difração de raios-X deve ser analisada sob o ponto de vista que os elétrons dos átomos são os responsáveis pelo espalhamento das ondas eletromagnéticas incidentes. Considerando a periodicidade da rede cristalina tratada no item anterior, torna-se possível expressar a função de densidade eletrônica em termos de uma série de Fourier. Assim,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} F(\vec{G}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}), \quad (II. 36)$$

onde $F(\vec{G})$ é o fator de estrutura (Als-NIELSEN e McMORROW, 2011).

Uma vez que ondas eletromagnéticas espalhadas por elementos separados por um vetor \vec{r} tem diferença de fase igual à $\exp(i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r})$, onde k e k' são os vetores da onda incidente e espalhada, respectivamente, para determinar a amplitude da onda difratada por um cristal devemos levar em consideração a distribuição eletrônica e o fator de fase relativo a um ponto de referência no cristal, Matematicamente, isto é traduzido por:

$$A = \int_{V_T} \rho(\vec{r}) \exp(-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}) dV \quad , \quad (\text{II. 37})$$

onde $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$. Logo:

$$A = \sum_{\vec{G}} \int_{V_T} F(\vec{G}) \exp[i(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r}] dV \quad . \quad (\text{II. 38})$$

Quando $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ a exponencial adquire valor unitário e a amplitude A assume um valor diferente de zero. Caso contrário, o valor de A é nulo ou desprezível (ZIMAN, 1972). Logo a difração ocorre quando a diferença entre o vetor de onda eletromagnético da onda espalhada e o da incidente for um vetor da rede recíproca. Tomando o produto interno de ambos os lados da igualdade ($\Delta\vec{k} = \vec{G}$) pelos vetores da rede direta encontra-se as equações de Laue (ALS-NIELSEN e McMORROW, 2011), veja:

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \Delta\vec{k} &= \vec{a} \cdot \vec{G} = 2\pi h \quad ; \\ \vec{b} \cdot \Delta\vec{k} &= \vec{b} \cdot \vec{G} = 2\pi k \quad ; \\ \vec{c} \cdot \Delta\vec{k} &= \vec{c} \cdot \vec{G} = 2\pi l \quad , \end{aligned} \quad (\text{II. 39})$$

reescrevendo as equações de Laue de forma conveniente, tem-se:

$$\frac{\vec{a}}{h} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi \quad ; \quad \frac{\vec{b}}{k} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi \quad ; \quad \frac{\vec{c}}{l} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi \quad . \quad (\text{II. 40})$$

Note que os vetores $\vec{a}/h, \vec{b}/k, \vec{c}/l$ possuem a mesma projeção sobre $\Delta\vec{k}$. Logo, os três pontos definidos por esses vetores formam um plano perpendicular a $\Delta\vec{k}$ caracterizado pelos índices h, k, l .

Para o espalhamento elástico $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$, e assim o módulo de $\Delta\vec{k}$ é igual a $2|\vec{k}|\sin\theta$. Sendo d a distância entre planos sucessivos e as projeções sobre $\Delta\vec{k}$ iguais a $2\pi/|\Delta\vec{k}|$ conclui-se que (ZIMAN, 1972):

$$d = \frac{2\pi}{|\Delta\vec{k}|} = \frac{2\pi}{2|\vec{k}|\sin(\theta)} = \frac{2\pi\lambda}{4\pi\sin(\theta)} \quad (\text{II. 41})$$

logo obtém-se:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad , \quad (\text{II. 42})$$

que é conhecida como Lei de Bragg. Essa expressão mostra que toda vez que a diferença de caminho $2d\sin(\theta)$ entre ondas for um número inteiro n de λ , ocorre interferência construtiva, podendo observar um pico no difratograma.

II.5.2.3. EQUAÇÃO DE SCHERRER

A forma mais usual de determinar tamanho de cristalitos de um material é através do seu padrão de difração de raios-X, utilizando a equação de Scherrer.

Para entender a origem da equação de Scherrer, pode-se supor da [Figura II.7](#) que a interferência construtiva ocorre quando o segmento ABC é igual a 1λ . Geometricamente isso implica que o segmento DEF seja igual a 2λ . Quando o ângulo de incidência muda e o segmento ABC torna-se $0,5\lambda$ então

DEF tornará $1,0\lambda$ e etc. Neste caso o pico de difração não é observado. Considerando que o feixe de raios X esteja incidindo com 10% do ângulo de Bragg tal que $ABC = 1,1\lambda$, geometricamente, DEF torna-se $2,2\lambda$, de modo que o sexto plano produz uma diferença de caminho igual a $5,5\lambda$. Esta reflexão é exatamente fora de fase com relação a reflexão do primeiro plano, produzindo uma interferência totalmente destrutiva.

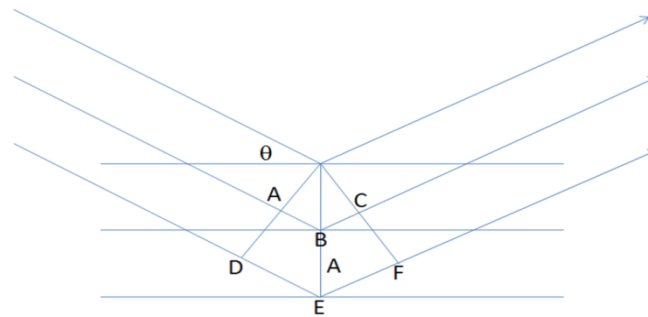


Figura II.7. Ilustração Geométrica da Fórmula de Scherrer (CULLITY, 1978).

Suponha um cristal de espessura $t \equiv D$ medida na direção perpendicular aos planos cristalinos, como ilustrado na Figura II.8 e que o cristal possui $(m + 1)$ planos de espessura, ou seja, $D = md$, onde d é a distância entre os planos. Considerando que os raios **A**, **D** e **M** fazem exatamente o ângulo de Bragg (θ_B), o raio **M'** refletido pelo m -ésimo plano abaixo da superfície é $m\lambda$ fora de fase de com **A'** resultando em um pico de interferência construtiva. O raio **B**, no entanto, faz um ângulo θ_1 um pouco maior que o ângulo de Bragg, assim **L'** poderá, por exemplo, ser $(m + 1)\lambda$ fora de fase com **B'**. Isso significa que as ondas refletidas pelos planos internos não são múltipla de λ resultando em uma interferência destrutiva. Algo similar acontece com **N'**, no entanto, será $(m - 1)\lambda$ o que implica, também em uma interferência destrutiva. Portanto, a intensidade dos raios difratados a um ângulo $2\theta_1$ e $2\theta_2$ será zero. Os raios

difratados em ângulos intermediários terão intensidades entre zero e intensidade máxima, em $2\theta_B$.

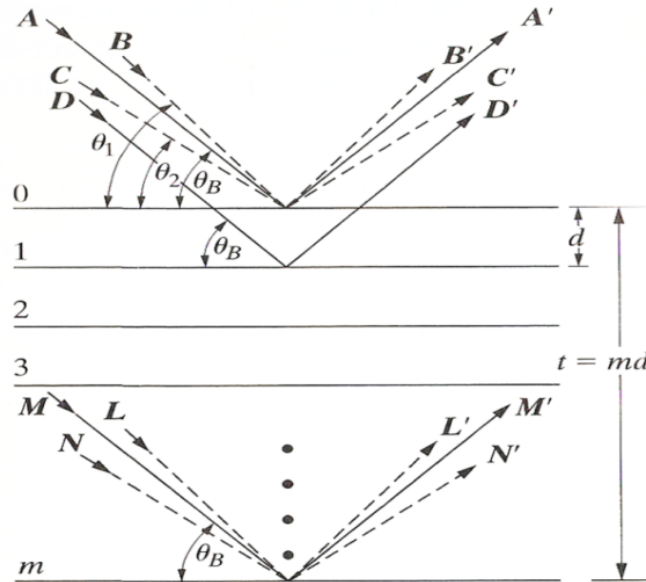


Figura II.8. Efeito do tamanho do cristal no pico de difração (CULLITY, 1978).

A Figura II.9(a) mostra a curva da intensidade de difração em relação ao ângulo 2θ , contrastando com a curva para um caso hipotético onde as difrações ocorrem exatamente no ângulo de Bragg, mostrado na Figura II.9(b).

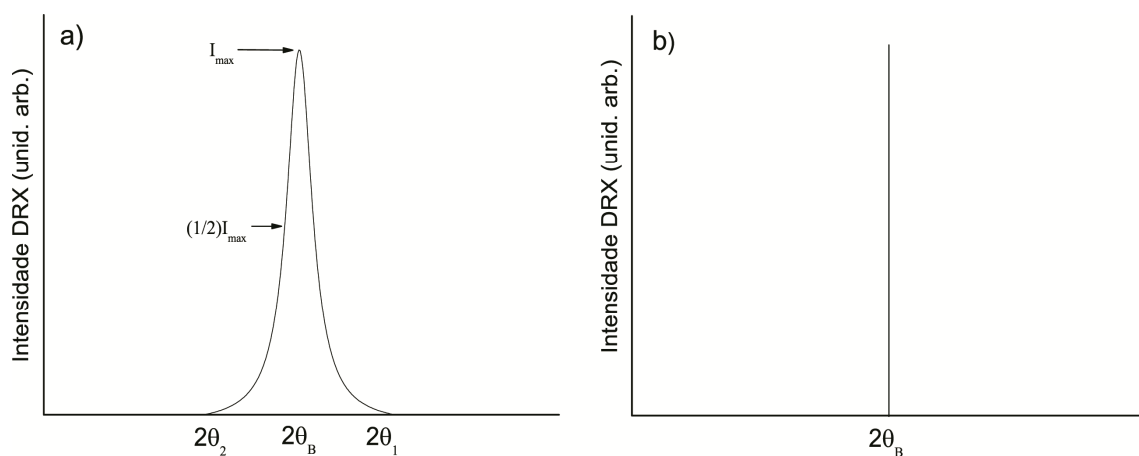


Figura II.9. Modelo ilustrativo de um pico de difração: a) caso real, b) caso hipotético (CULLITY, 1978).

A largura à meia altura do pico, w , de forma aproximada, pode ser dada pela metade da diferença entre $2\theta_1$ e $2\theta_2$:

$$w \cong \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2); \quad (\text{II. 43})$$

$$w \cong \theta_1 - \theta_2. \quad (\text{II. 44})$$

A diferença de caminho para estes dois ângulos são similares:

$$2D\text{sen}\theta_1 = (m + 1)\lambda; \quad (\text{II. 45})$$

$$2D\text{sen}\theta_2 = (m - 1)\lambda, \quad (\text{II. 46})$$

por subtração:

$$D(\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2) = \lambda; \quad (\text{II. 47})$$

$$2D\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right)\text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda. \quad (\text{II. 48})$$

Como θ_1 e θ_2 são muito próximos de θ_B , podemos considerar que

$$\theta_1 + \theta_2 \cong 2\theta_B \quad (\text{II. 49})$$

e

$$\text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cong \frac{\theta_1 - \theta_2}{2}. \quad (\text{II. 50})$$

Portanto,

$$2D\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)\cos\theta_B \cong \lambda; \quad (\text{II. 52})$$

$$D \cong \frac{\lambda}{w\cos\theta_B}; \quad (\text{II. 53})$$

$$D \cong \frac{K\lambda}{w\cos\theta_B}, \quad (\text{II. 54})$$

onde K é uma constante de proporcionalidade que está relacionada ao formato da partícula. Esta constante é adicionada para que o problema seja tratado de forma mais exata.

A equação (II.31) é conhecida como Fórmula de Scherrer ([CULLITY, 1978](#); [WASEDA et al., 2011](#); [SCHERRER, 1918](#)).

II.5.3. MICROSCOPIA RAMAN

Quando um gás, um líquido ou um sólido é iluminado por uma fonte de luz de frequência w_0 , através de uma análise espectroscópica, desconsiderando emissão estimulada, poderá ser observado um espalhamento que contém a linha da frequência incidente w_0 , e também linhas de frequências maiores ou menores, $w_0 \pm \Omega_i$.

Verificam-se dois tipos de espalhamento. Primeiro; se a molécula comporta-se como uma esfera rígida, sem movimentos internos, trata-se de um espalhamento elástico e o fenômeno é denominado “espalhamento Rayleigh” ([RAYLEIGH, 1871](#)). Segundo; alguns fótons ao se chocarem com uma molécula, podem influenciar no movimento dos átomos da mesma, caracterizando o “espalhamento inelástico”, devido troca de energia entre a molécula e o fóton. Este fenômeno é denominado espalhamento Raman ([RAMAN et al., 1928](#)).

A expressão ($w_0 \pm \Omega_i$) indica que o espalhamento Raman possui duas componentes opostas. A primeira ocorre quando o fóton espalhado possui frequência menor que a frequência do fóton incidente, componente Stokes. A segunda ocorre quando a frequência do fóton espalhado é maior que a frequência do fóton incidente, componente Anti-Stokes. Apesar de serem

efeitos distintos, essa nomenclatura surgiu da Lei de Stokes para a fluorescência. A [Figura II.10](#) apresenta os mecanismos do Espalhamento Raman (Ressonante) para os processos Stokes e Anti-Stokes.

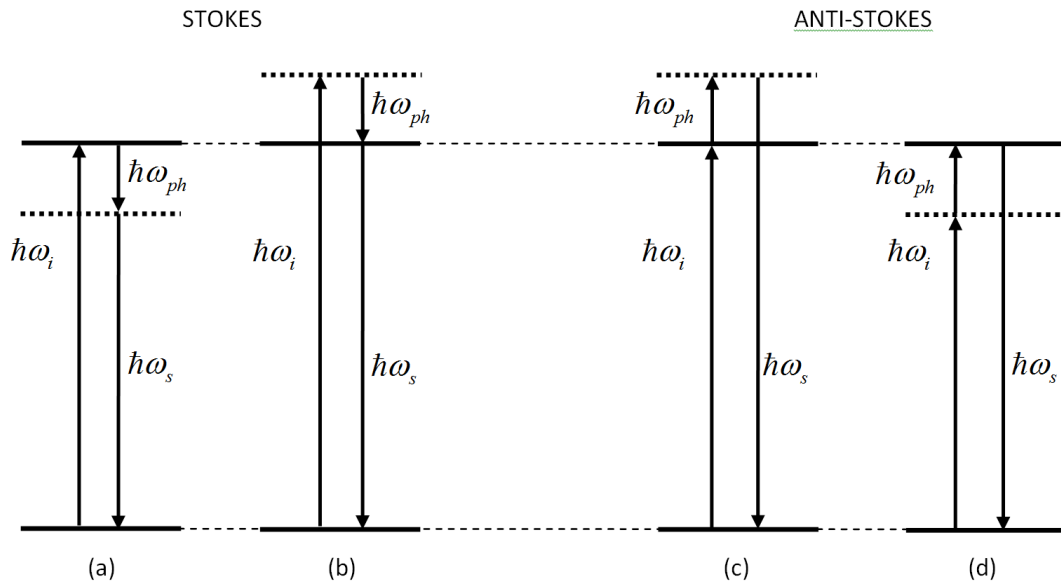


Figura II.10. Mecanismos do Espalhamento Raman Ressonante. Em (a) e (b) observa-se a ressonância com o fóton incidente e espalhado, respectivamente, para o processo Stokes. Em (c) e (d) observa-se a ressonância com o fóton incidente e espalhado, respectivamente, para o processo Anti-Stokes (RODELLA, 2001).

Sob o ponto de vista experimental, na análise do espectro Raman, deve-se levar em conta a diferença entre rede cristalina (cristais) e redes com periodicidade de curto alcance (vidros, polímeros, gás e etc). Neste trabalho, lidamos com *fônons*, modos vibracionais atribuídos às fases cristalinas crescidas nas amostras, bem como, com *modos moleculares*, presentes na fração vítrea da amostra.

II.5.4. ABSORÇÃO ÓPTICA

Propriedades ópticas da matéria podem ser modificadas por inclusões ou exclusões de agentes modificadores (DANTAS, 1993). Como, por exemplo, dopagem com íons de terras raras. Através do espectro de absorção pode-se identificar esses agentes modificadores que, geralmente, são responsáveis por bandas na curva de absorção. O espectro na região do infravermelho é capaz de identificar grupos moleculares através de modos vibracionais. Esse é um dos métodos de identificar a presença da “banda da água” (ligações H-O) na estrutura vítrea. Já na região do visível e ultravioleta, os fótons incidentes são capazes de promover transições banda-banda em semicondutores e transições entre níveis de terras raras.

O decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar um meio de espessura l é conhecido como absorbância. Esse decréscimo é proporcional à intensidade incidente, como mostra a Lei de Beer-Lambert:

$$\frac{dI}{dl} = -\alpha I, \quad (\text{II. 55})$$

onde I é a intensidade da luz e α é o coeficiente de absorção.

Para uma frequência específica, ao atravessar um meio de espessura l , a intensidade do feixe é reduzida obedecendo à relação:

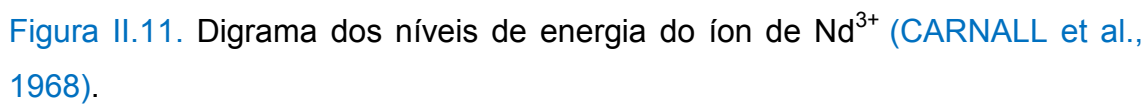
$$I(l) = I(0)\exp(-\alpha l). \quad (\text{II. 56})$$

A absorbância A é definida como:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right). \quad (\text{II. 57})$$

$$\alpha = \frac{1}{l} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{2,303}{l} \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{2,303}{l} A. \quad (\text{II.58})$$

O processo de luminescência está relacionado com transições eletrônicas em um sistema seguido de emissão de fótons, conforme ilustrado na [Figura II.11](#).



Por meio de um mecanismo de excitação, geralmente um laser – representado pela seta ascendente na [Figura II.11](#) - o elétron no estado fundamental, absorve um fóton e é promovido ao estado excitado. O mesmo elétron pode retornar ao seu estado fundamental via processos radiativos (luminescência) ou por processos não radiativos (por exemplo, calor). A observação experimental da luz emitida caracteriza a medida de fotoluminescência.

II.5.6. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA: CONCEITOS BÁSICOS

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica de microscopia de varredura por sonda em que uma ponta de sondagem varre a amostra a fim de formar uma imagem de sua superfície (topografia), tipicamente em dimensões micro ou nanométricas. A imagem obtida por esta técnica pode ser entendida em muitos aspectos como uma consequência das interações entre a superfície da amostra e a ponta de sondagem. Existe uma grande variedade de causas para estas interações, tais como ([DANTAS et al., 2012](#)); forças eletrostáticas, forças de contato mecânico ou forças de van der Waals, entre outras.

A [Figura II.12](#) ilustra esquematicamente o princípio de operação da AFM com os seguintes componentes básicos: (i) Scanner do tubo piezo, um mecanismo que é controladamente deslocado em escalas micrométricas (nas direções X, Y e Z) quando uma voltagem é aplicada entre seus eletrodos; (ii) Cantilever, uma estrutura flexível com uma extremidade livre onde a “Ponta de Sondagem” é fixada; (iii) Laser diodo, cujo feixe é focalizado (por lentes e divisor de feixe) sobre a extremidade livre do Cantilever (parte de trás), que reflete o feixe em direção ao Espelho e o Fotodetector; (iv) Fotodetector, onde

as variações na posição do feixe refletido são relacionadas às deflexões no Cantilever. Estas deflexões são diretamente causadas por mudanças no relevo da amostra.

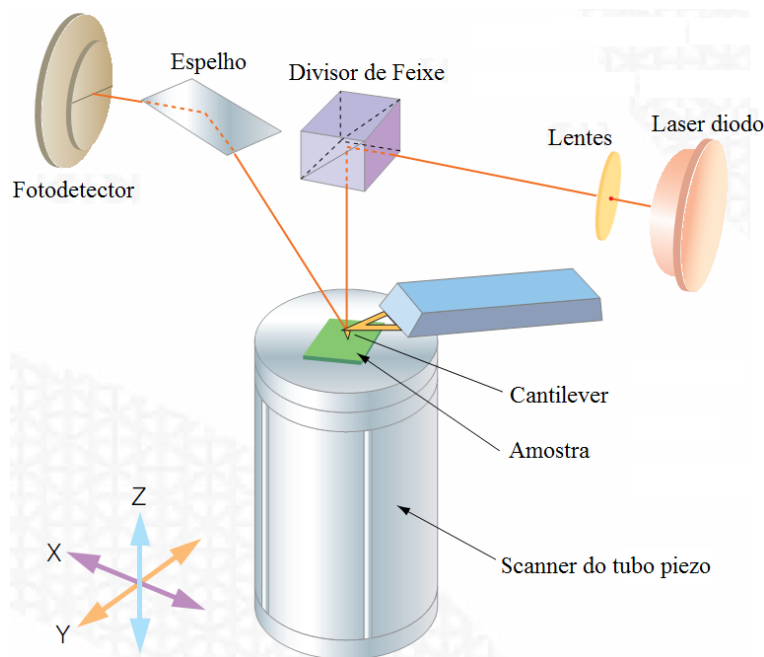


Figura II.12. Representação esquemática do princípio de operação da AFM (Catálogo do SPM-9600 – Shimadzu).

Nas medidas AFM a qualidade da imagem pode ser diminuída devido à presença de artefatos, que podem ser provocados por vários fatores, entre eles: (i) ponta de sondagem com tamanho e forma inapropriados para as dimensões que estão sendo analisadas; (ii) características específicas da amostra investigada; e (iii) configuração de operação inadequadas ou calibração. Embora seus efeitos possam ser minimizados por vários métodos, os artefatos de imagem não podem ser evitados.

A **Figura II.13** ilustra um tipo específico de artefato da imagem AFM que é comum para nanopartículas, quando o nanocristal (NC) é relativamente menor do que a ponta de sondagem.

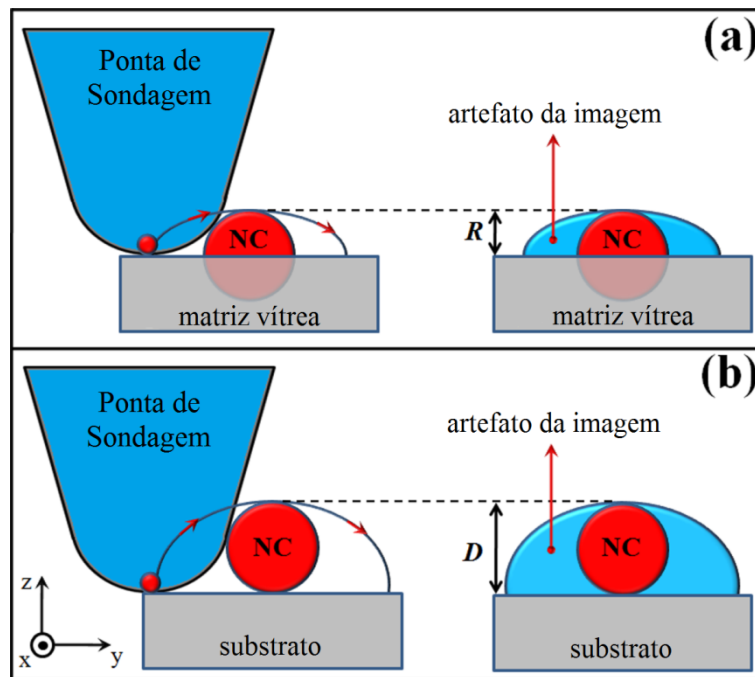


Figura II.13. Representação esquemática de um artefato da imagem AFM que é causado por efeitos de convolução entre a ponta de sondagem e o nanocristal (NC). No painel (a), uma parte do NC esférico está inserida dentro da superfície vítrea, em que sua altura é equivalente ao raio R . No painel (b), o NC esférico está depositado sobre a superfície de um substrato, de maneira que sua altura corresponde ao diâmetro $D = 2 R$ (DANTAS et al., 2012).

Na [Figura II.13\(a\)](#), uma vez que uma parte da nanopartícula está inserida dentro da superfície vítrea da amostra, a altura do NC pode ser assumida como sendo equivalente ao seu raio R . Em contraste, na [Figura II.13\(b\)](#), a altura do NC corresponde ao seu diâmetro $D = 2 R$ pois a nanopartícula está depositada sobre a superfície de um substrato. É possível observar que o artefato da imagem refere-se a um resultado de efeitos de convolução entre a ponta de sondagem e o NC, de acordo com a trajetória descrita pela extremidade da ponta durante a varredura do lado esquerdo para o direito, como indicado pelas setas na [Figura II.13](#). Como resultado, a imagem de um NC esférico é comparável a uma lente convexa, um efeito que pode ser

reduzido (mas não completamente removido) ao utilizar uma ponta de sondagem ultrafina. Em outras palavras, é interessante notar que esse artefato de imagem ocorre somente na direção do plano X-Y, mas não na direção Z vertical. Por exemplo, quando medimos nanopartículas globulares (esféricas) com um diâmetro conhecido de 2 nm, é normal encontrar características na imagem AFM tendo 2 nm de altura mas 10–20 nm de largura (EATON e WEST, 2010; VALLIERES et al., 2007; ABDELHADY et al., 2005; MARGEAT et al., 1998). Assim, o recurso coerente a fim de avaliar o tamanho das nanopartículas consiste na medida na direção Z (vertical) da imagem AFM, que não é influenciada pelos mencionados efeitos de convolução.

Usualmente, as medidas AFM são realizadas em conjuntos (*ensembles*) de nanopartículas aproximadamente esféricas, de maneira que a partir da distribuição de altura na imagem é possível avaliar o tamanho médio dos NCs: (i) raio médio R dos NCs inseridos dentro da superfície vítrea, como mostrado na Figura II.13(a); ou (ii) diâmetro médio D dos NCs depositados sobre a superfície do substrato, como ilustrado na Figura II.13(b). A fim de obter estas medidas de altura, uma variedade de modos vêm sendo desenvolvidos, podendo ser divididos em modos que medem a deflexão estática do cantilever do AFM e aqueles que medem a oscilação dinâmica do cantilever (EATON e WEST, 2010).

CAPÍTULO III

III. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

III.1. ESTEQUIOMETRIA E SÍNTESE DAS AMOSTRAS

Para a escolha da composição química da matriz vítrea foi necessário um estudo a respeito das características e funções de cada composto, a fim de obter um vidro de alta habilidade de cristalização. Além disso, foi necessário investigar empiricamente as taxas de resfriamento necessárias para se obter um material vítreo. Selecionados os compostos de interesse e suas respectivas quantidades, como mostra a [Tabela III.1](#), a matriz vítrea foi então sintetizada.

[Tabela III.1](#). Cálculo da massa utilizada e ponto de fusão de cada composto químico.

Composição Química Nominal: LBA: 50Li₂CO₃ · 45B₂O₃ · 5Al₂O₃ (mol%)				
Fórmula Percentual (mol%)	Massa Molecular (g/mol)	Temperatura de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
50Li ₂ CO ₃	73,90	723	0,50 x 73,90 = 36,950	253,1075
45B ₂ O ₃	69,62	450	0,45 x 69,62 = 31,329	214,6036
5Al ₂ O ₃	101,96	2072	0,05 x 101,96 = 5,098	34,9213
Massa Total Parcial (g) = 73,377g				Fator = 6,85
Massa Total Resultante (g) = 502,6324g				

A utilização de reagentes químicos de purezas relativamente altas e precisão na pesagem desses elementos são fatores determinantes para as características da matriz vítrea. Para isso foi utilizada uma balança Shimadzu de cinco casas decimais, de forma a garantir as concentrações calculadas. A [Tabela III.1](#) apresenta os cálculos efetuados para se obter as quantidades desejadas de cada composto químico presente na matriz vítrea LBA.

As amostras foram sintetizadas pelo tradicional método de fusão. Os compostos na forma de pó foram adequadamente pesados, misturados e homogeneizados. Em seguida, fundidos em um forno de alta temperatura à 1000°C por 10 minutos, utilizando cadinhos de porcelana. Logo após a fusão da composição química, o fundido (*melt*) resultante foi prensado entre duas chapas metálicas (latão) previamente resfriadas a 0°C, obtendo dessa forma, placas de vidro com espessura em torno de 2 mm.

A dopagem foi efetuada adicionando o dopante à matriz já triturada e fundindo novamente. Adotando-se o mesmo procedimento de resfriamento. Obtendo-se, dessa forma, vidro dopado com compostos químicos pré-determinados. Veja nas [Tabelas III.2](#), [III.3](#) e [III.4](#) as três séries de amostras resultantes.

[Tabela III.2.](#) Amostras dopadas com concentrações crescentes de TiO₂.

SÉRIE I: LBA + xTiO ₂ (wt%)										
xTiO ₂ (wt%)										
0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
xTiO ₂ (g) Para 10g LBA										
0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50

Tabela III.3. Amostras dopadas com concentrações crescentes Nd_2O_3 .

SÉRIE II: LBA + $y\text{Nd}_2\text{O}_3$ (wt%)										
$y\text{Nd}_2\text{O}_3$ (wt%)										
0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
$y\text{Nd}_2\text{O}_3$ (g) Para 10g LBA										
0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50

Tabela III.4. Amostras dopadas com 2% em peso de Nd_2O_3 e co-dopadas com concentrações crescentes de TiO_2 .

SÉRIE III: LBA + $[2\text{Nd}_2\text{O}_3 + x\text{TiO}_2]$ (wt%)										
$x\text{TiO}_2$ (wt%)										
0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
$x\text{TiO}_2$ (g) Para 10g LBA										
0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50

A [Tabela III.5](#) e [III.6](#) apresentam as características comerciais e químicas de cada reagente utilizado.

Tabela III.5. Características comerciais dos reagentes.

Reagente	Marca Comercial	Lote	Pureza (%)	Temperatura de Fusão (°C)
Li_2CO_3	ALFA-AESAR	H11X024	98,0	723
B_2O_3	Sigma-Aldrich	02627BC	98,0	450
Al_2O_3	VETEC	962056	98,0	2072
TiO_2	LAFAN	-	99,8	1850
Nd_2O_3	ACROS	AO277914	99,9	1010

Tabela III.6. Características dos elementos químicos utilizados.

Íon	Valência	Conf. Eletrônica	Raio At. (pm)	Raio Cov. (pm)	Raio Iôn. (pm)	Z	Massa (uma)	Grupo, Período
Li	1	1s ² 2s ¹	152	134	60	3	6,94	1(IA), 2
B	3	1s ² 2s ² 2p ¹	87	82	20	5	10,81	13(IIIA), 2
Al	3	(Ne)3s ² 3p ¹	143	121	50	13	26,98	13(IIIA), 3
O	2	1s ² 2s ² 2p ⁴	60	73	140	8	15,99	16(VIA), 2
Ti	3, 4	(Ar)3d ² 4s ²	140	136	68	22	47,86	4(IVB), 4
Nd	3	(Xe)4f ⁴ 6s ²	185	-	99	60	144,24	Lant., 6

III.2. PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

Para medidas de DTA, DRX e Raman foi efetuada uma pulverização prévia das lâminas de vidro, num almofariz com um pistilo e separação granulométrica de pós com grãos na faixa de 53 à 212 µm.

Para medidas de AO, PL, AFM, Raman, Densidade e Índice de Refração, lâminas foram preservadas e polidas com lixas d'água números 600, 1200 e 2000, seguindo essa ordem.

III.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS

Foram adotados diferentes tipos de tratamentos térmicos, referentes às duas primeiras seções do capítulo de resultados e discussões ([Cap.IV](#)):

- i) Grãos e lâminas da matriz LBA, na ausência de dopantes intencionais, foram tratados termicamente na temperatura de início do primeiro pico de cristalização, T_x , por 0, 1, 2,..., 7h. Os resultados e discussões são apresentados na seção [IV.1](#).

- ii) Grãos da matriz LBA dopada com concentrações crescentes de TiO_2 , $X = 0; 0,5; 1,0; \dots; 5,0$ (%wt), foram submetidos a temperatura de máximo do primeiro e do segundo pico de cristalização, T_{C1} e T_{C2} por 10 min. Os resultados e discussões são apresentados na seção IV.2.

As amostras dopadas com Nd_2O_3 não foram submetidas a tratamentos térmicos.

III.4. MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

As caracterizações térmicas foram realizadas utilizando um DTA-50 Shimadzu, com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, em cadinhos de alumina, sobre atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Em cada medida foi utilizado 40 mg de amostra em média.

As temperaturas características foram determinadas pelo “Método da Tangente”, que consiste em criar linhas de base antes e depois de cada evento observado nas curvas DTA. Essas então são estendidas até que se interceptem a um dado ponto, correspondente à temperatura a ser determinada. Baseado nos resultados de DTA, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos específicos.

Medidas de DTA foram realizadas no LNMIS (Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores) da Universidade Federal de Uberlândia – UFU, coordenado pelo Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

III.5. MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS - X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em dois equipamentos; os resultados de DRX apresentados na seção V.1 foram obtidos utilizando um equipamento

Shimadzu modelo XRD-6000 com comprimento de onda $\lambda = 1,54056\text{\AA}$, $\text{CuK}_{\alpha 1}$, passo de $0,050^\circ$ com contagem por 10 s, 30kV. Essas medidas de DRX foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia - UFU, coordenado pelo Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero.

Os resultados de DRX apresentados na seção [V.2](#) foram obtidos utilizando um equipamento Rigaku Ultima IV com 35kV, novamente na linha $\text{CuK}_{\alpha 1}$ $\lambda = 1,54056\text{\AA}$, passo de $0,050^\circ$ com contagem por 10 s. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geologia da Universidade de Brasília - UnB, coordenado pela Prof^a. Dr^a. Edi Mendes Guimarães.

[III.6. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN](#)

Os espectros Raman foram obtidos com um Jobin-Yvon modelo T64000, com grades de 1800 linhas/mm, uma CCD (Charged Couple Device) de 2048×512 pixels, operando com um laser de íons de argônio na linha de excitação 514,5 nm, a temperatura ambiente. Essas medidas foram realizadas no Instituto de Física de Universidade de Brasília – UnB, equipamento coordenado pelo Prof. Dr. Sebastião William da Silva.

[III.7. MEDIDAS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA \(AFM\)](#)

O mecanismo de cristalização das amostras foi investigado por medidas sistemáticas de AFM. As imagens foram obtidas via um equipamento Shimadzu modelo DELUXE SPM-9600, utilizando o modo dinâmico com ponta de prova de silício, operando em aproximadamente 300 kHz e com constante de mola em torno de 10-130N/m. Essas medidas foram realizadas no LNMIS

(Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores) da Universidade Federal de Uberlândia – UFU coordenado pelo Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

III.8. MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA (AO)

Medidas de Absorção Óptica (AO) foram realizadas utilizando um espectrômetro Shimadzu UV-Vis-NIR modelo UV-3600. Na faixa de 190-3300nm. Medidas AO foram realizadas no LNMIS (Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores) da Universidade Federal de Uberlândia – UFU coordenado pelo Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

III.9. MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

Foram obtidos, também, dados de fotoluminescência (PL), via um monocromador SPEX-750M equipado com uma CCD Joban-Yvon 2000x800-3 utilizando um laser de íons de argônio na linha de excitação 514,5 nm. Essas medidas PL foram realizadas no LNMIS (Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores) da Universidade Federal de Uberlândia – UFU coordenado pelo Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

CAPÍTULO IV

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esse capítulo apresenta e discute os principais resultados experimentais e teóricos obtidos das caracterizações do sistema vítreo (LBA) pelas técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA), Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL), Espectroscopia Raman (ER), Microscopia de Força Atômica (AFM), Difração de Raios-X (DRX) e pelos cálculos realizados com base nas teorias JMayK e de Judd-Ofelt (JO). Para tanto, esse capítulo foi dividido em quatro seções: a primeira seção trata da matriz vítreo LBA: $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) sem dopantes intencionais (IV.1); a segunda apresenta e discute a matriz LBA dopada com concentrações crescentes de TiO_2 (IV.2); a terceira foi dedicada à matriz LBA dopada com Nd_2O_3 (IV.3); e a quarta e última apresenta e discute os resultados referentes à matriz LBA dopada com 2,0% em peso de Nd_2O_3 (concentração constante de neodímio) e co-dopada com concentrações crescente de TiO_2 (IV.4).

IV.1. CONTROLE DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DA MATRIZ VÍTREA LBA: $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) NA AUSÊNCIA DE DOPANTES INTENCIONAIS

Em geral, a cristalização a partir de um vidro é um processo relativamente complexo que envolve, concomitantemente, nucleação e crescimento de cristalitos (Fokín et al., 2006). Enquanto a maioria dos tipos de vidros exibe cristalização superficial quando devidamente aquecido, somente

uma pequena minoria apresenta nucleação interna, na ausência de agentes nucleantes (FOKIN et al., 2005). Esse processo pode ser descrito (acompanhado) pela determinação da fração volumétrica ou da superfície transformada (vidro-cristal). Essa é uma importante meta quando uma correta descrição da cinética de cristalização do material, em termos do processo de nucleação e crescimento, é requerida. Uma teoria formal da cinética de cristalização sob condições isotérmicas foi desenvolvida independentemente por KOLMOGOROV (1937), JOHNSON e MEHL (1939), AVRAMI (1939, 1940, 1941) e por YEROFYEYEV (1946), no final de 1930 e início de 1940 (Teoria JMAYK) (veja detalhes na seção II.2, cap.II).

O estudo e controle da cinética de cristalização de sistemas vítreos e, conseqüentemente, possíveis aplicações tecnológicas, tem atraído grande interesse da comunidade científica, incluindo a busca por vitrocerâmicas cintiladoras (OSORIO et al., 2009; POLOSAN e SECU, 2010), dosímetros (WATANABE et al., 1996) e o aprimoramento das propriedades ópticas de íons de terras raras inseridos em composições vitrocerâmicas em conjunção com teoria de campo cristalino (DANTAS et al., 2011; INOUE et al., 2003). Vidros boratos, em particular, têm sido amplamente investigados visando aplicações tecnológicas (PAUL e DOUGLAS, 1965; REDDY et al., 2007; REDDY et al., 2005; KOUDELKA et al., 2003). Algumas das propriedades físicas desses vidros têm sido modificadas pela adição de íons de Li^+ , favorecendo, por exemplo, a cristalização e a habilidade de incorporar íons de metal de transição. A adição de Al_2O_3 , em particular, leva ao aumento da durabilidade química e, conseqüentemente, favorece aplicações tecnológicas (DONALD et al., 1994; YUE et al., 2009).

Nesse trabalho, a cinética de cristalização da matriz vítrea LBA: $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) foi controlada e suas propriedades térmicas, estruturais e morfológicas foram investigadas comparativamente por Análise Térmica Diferencial (DTA), Difração de Raios-X (DRX) e por Microscopia de Força Atômica (AFM), respectivamente (conforme a composição química, a metodologia de síntese e o processamento das amostras apresentadas na seção III.1, cap. III).

A Figura IV.1(a) apresenta a curva DTA da mistura de pós de carbonato de lítio (Li_2CO_3), trióxido de boro (B_2O_3) e trióxido de alumínio (Al_2O_3), com composição nominal $50\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) antes de ser submetido a qualquer tipo de pré-aquecimento. Em outras palavras, essa curva refere-se ao comportamento térmico da composição química que tende a formar a matriz LBA, sob taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, somente após atingir a temperatura de fusão da mistura. Note que há uma perda considerável de água na faixa (A) 100°C a 180°C . Já de 450°C a 680°C ou de (B) a (E) observa-se decomposição (por exemplo, perda de CO_2) e fusão parcial dos reagente, resultando na composição final LBA: $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%). Simultaneamente, ocorre a sinterização das partículas em forma de pó. Esses processos iniciam-se em torno de 450°C , à temperatura de fusão do B_2O_3 trigonal, e são acompanhados por perda continuada de água. O pico em (F) corresponde à temperatura de fusão da composição química. Essa temperatura foi o parâmetro utilizado para determinar a temperatura do forno elétrico (1000°C) durante o processo de síntese.

A Figura IV.1(b) apresenta a curva DTA da matriz vítrea LBA (material vítreo) sob taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. É possível perceber a temperatura

de transição vítrea T_g (382°C), o primeiro pico de cristalização em T_{c1} (486°C), um segundo pico de cristalização em T_{c2} (574°C) e, pelo menos, dois processos endotérmicos, T_{m1} (761°C) e T_{m2} (787°C), que são atribuídos à decomposição das fases cristalinas formadas durante a primeira e a segunda cristalização. As temperaturas características da matriz vítrea LBA são apresentadas na [Tabela IV.1](#).

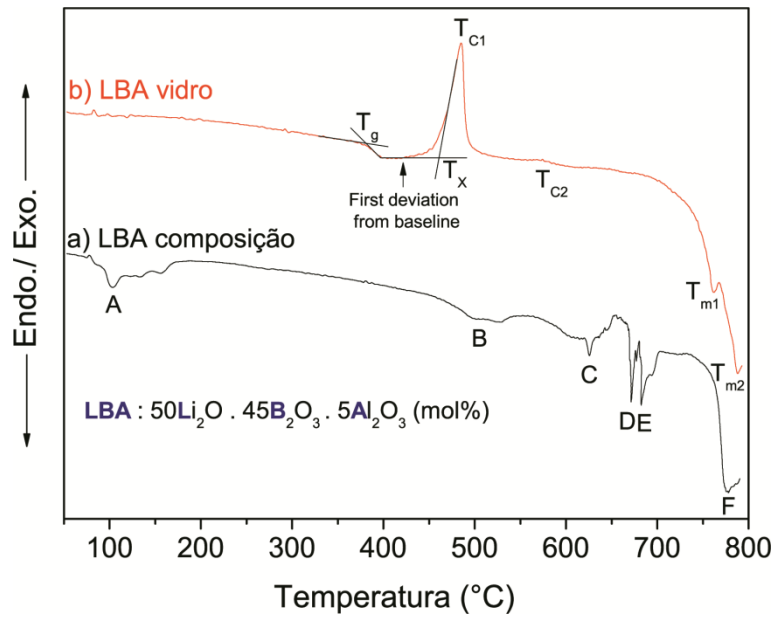


Figura IV.1. Curva DTA: a) da composição química LBA, b) da matriz vítrea LBA ($\beta = \pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$).

Tabela IV.1. Temperaturas características da composição química e da matriz vítrea LBA (em °C, considerando a taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

Composição Química LBA					
A	B	C	D	E	F
100	450	625	671	682	774
Matriz Vítrea LBA					
T_g	T_x	T_{c1}	T_{c2}	T_{m1}	T_{m2}
382	457	486	574	761	787

Considerando nossos resultados, a extrapolação da taxa de aquecimento para $\beta = 0^\circ\text{C}/\text{min}$ foi adaptada para calcular T_g , T_x e T_c . Essa mesma metodologia foi recentemente utilizada por FERREIRA et al. (2010) para calcular T_m e por PEDERSEN et al. (2001) para calcular a temperatura de início da cristalização T_x . Os valores produzidos pela utilização dessa metodologia são apresentados na Tabela IV.2, os quais são independentes da condição de caracterização.

Tabela IV.2. Temperaturas características (T_g , T_x e T_{c1}) e o índice de Avrami n da matriz LBA, considerando diferentes taxas de aquecimento β .

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_g (^{\circ}\text{C})$	$T_x (^{\circ}\text{C})$	$T_{c1} (^{\circ}\text{C})$	n
0	380	450	479	-
5	382	457	486	5,5
10	385	466	498	6,6
15	387	479	509	7,1
20	389	485	516	7,3
25	391	490	524	7,5

A Figura IV.2 (a) e (b) apresenta as curvas DTA e os correspondentes difratogramas da matriz vítrea LBA (0h) e das amostras tratadas termicamente (vitro-cerâmicas) a 450°C por diferentes tempos de tratamento (1, 2, ..., 7h). Como esperado, o tratamento térmico favorece a cristalização. É notório que a área sob o pico de cristalização (DTA) da amostra parcialmente cristalizada é proporcional ao volume da fase vítrea restante após o tratamento térmico. Em outras palavras, isso é demonstrado nas curvas de DTA pela redução da fase

vítrea, como indica o decréscimo na intensidade do pico de cristalização e nas curvas de DRX pela correspondente definição das fases cristalinas.

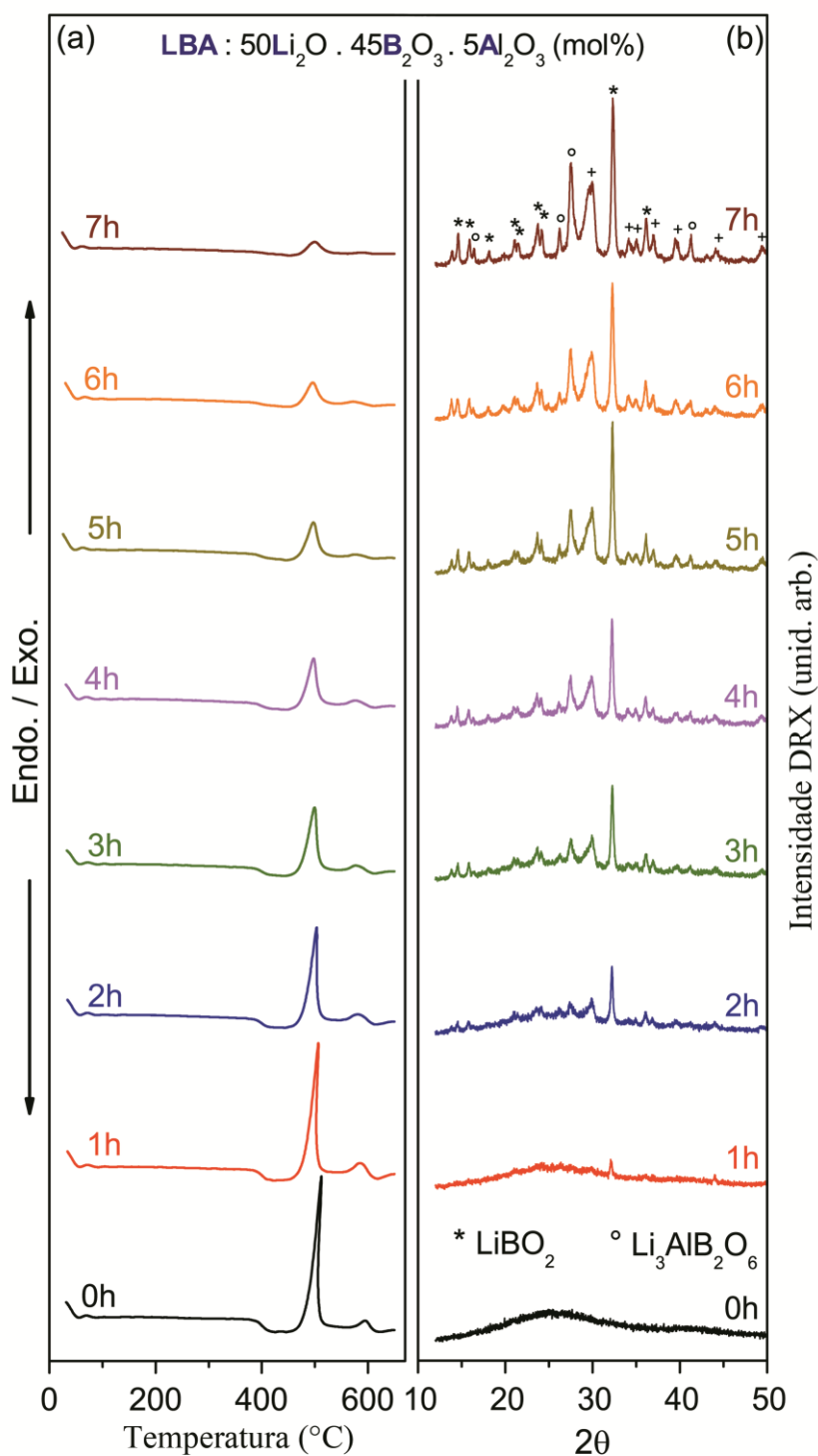


Figura IV.2. a) DTA e b) DRX da matriz vítrea LBA tratada termicamente. O símbolo * identifica a fase LiBO₂, ° identifica a fase Li₃AlB₂O₆ e + identifica os picos compostos pelas duas fases.

Os difratogramas possuem vários picos característicos do sistema vítreo ternário LBA (HE et al., 2002). Foi observada a formação de uma fase cristalina principal LiBO_2 (ICSD-16568) e de uma fase secundária $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ (ICSD-51754) (ICSD – Inorganic Crystal Structure Database). Contudo, existe pelo menos mais uma fase cristalina, como indica os picos de difração não identificados.

O pico endotérmico T_{m1} (Fig.IV.1) pode ser atribuído à decomposição da fase $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ para Li_2AlBO_4 e LiBO_2 . Além disso, sabe-se que Li_2AlBO_4 decompõe para LiBO_2 na fase líquida (na fusão) e é provavelmente a fonte do pico T_{m2} (OHASHI et al., 2005).

Dado esses resultados, pode-se a princípio concluir que o tratamento térmico a 450°C (correspondente à temperatura de início da cristalização, T_x (FERREIRA et al., 2010)), ao qual a matriz LBA foi submetida, fornece a energia térmica mínima necessária para que a cristalização inicie-se e ocorra a uma taxa suficientemente lenta, sendo assim possível controlar a cinética de cristalização dessa matriz vítrea.

Uma competição entre as duas fases cristalinas majoritárias foi observada e calculada por meio da equação de SCHERRER (1918) (seção II.5.2.3) e é apresentada na Figura IV.3. Cristais de composição próxima a $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ ('o') crescem rapidamente a partir da superfície e é possível ser observados com 1h de tratamento a 450°C , caracterizando um processo heterogêneo de nucleação. Em seguida, picos da fase LiBO_2 (**) e das fases não identificadas, que apresentam uma taxa de nucleação um pouco menor, surgem no difratograma. Em outras palavras, cristais de LiBO_2 e das fases

minoritárias consomem mais *material* com aumento do tempo de tratamento térmico, enquanto que a fase $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ decresce seu tamanho médio.

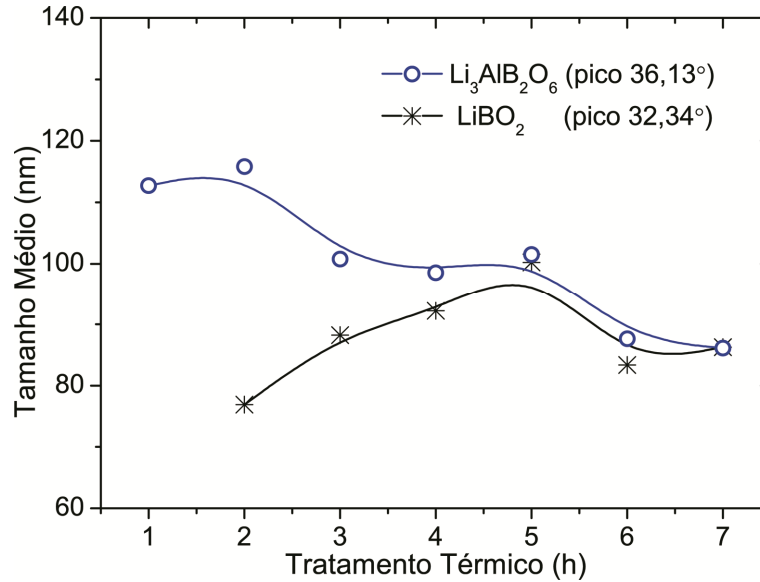


Figura IV.3. Tamanho médio dos nanocristais estimado pela equação de SCHERRER (1918). As curvas médias são apenas guias para os olhos.

A **Figura IV.4** apresenta a curva DTA da matriz LBA aquecida a diferentes taxas (**não tratada termicamente**). Adotando taxas menores é possível observar os eventos com mais detalhes, como mostra a **Figura IV.4(b)**.

De acordo com **KERR e KULP (1948)** a área sob o pico de cristalização A é relacionada com entalpia ΔH :

$$A = \int_{T_i}^{T_f} \Delta T dT \quad (\text{IV. 1})$$

$$\int_{T_i}^{T_f} \Delta T dT = \frac{m(\Delta H)}{pq}, \quad (\text{IV. 2})$$

onde m é a massa da amostra (nesse trabalho, 40mg), ΔT é a variação entre o início T_i e o final T_f do evento e p e q são constantes.

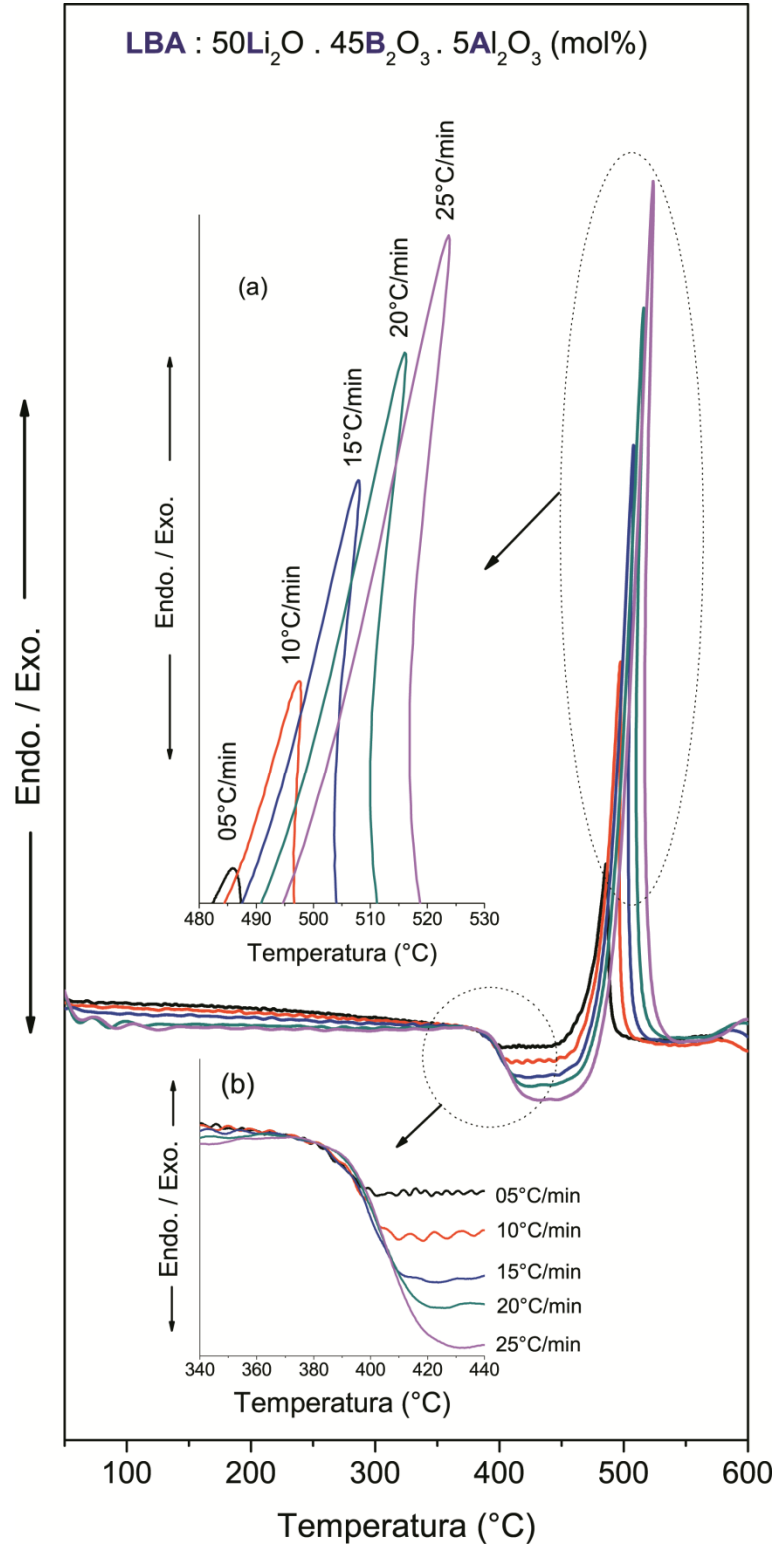


Figura IV.4. Curvas de DTA com taxas de aquecimento de 5 a 25°C/min.

Os resultados da [Figura IV.4\(a\)](#) levaram à determinação da temperatura característica T_{c1} em função da taxa de aquecimento e, conseqüentemente, ao cálculo da energia de ativação da cristalização (E_A) utilizando a expressão de [KISSINGER \(1956\)](#):

$$\ln\left(\frac{T_{c1}^2}{\beta}\right) = \frac{E_A}{RT_{c1}} + cte \quad , \quad (IV.3)$$

onde β é taxa de aquecimento e R a constante universal dos gases. A energia de ativação da cristalização $E_A = (210 \pm 18) kJ/mol$ foi obtida da linearização da equação (IV.3), $\ln(T_{c1}^2/\beta)$ versus $1/T_{c1}$ ([Figura IV.5a](#)). Finalmente, o índice de Avrami n ([Tab.IV.2](#)) ([AUGIS e BENNETT, 1978](#)), representando a ordem cinética da reação, foi calculado com a equação:

$$n = \frac{2.5RT_{c1}^2}{E_A \Delta T_{WHM}} \quad , \quad (IV.4)$$

onde T_{WHM} é a largura à meia altura do pico de cristalização. No entanto, pode-se notar que n não é constante com a variação da taxa de aquecimento usada ([Tab.IV.2](#)). Isso sugere um erro típico no cálculo da energia de ativação, o qual indica que a maioria dos núcleos foram formados durante o aquecimento. Assim, o surgimento, bem como o crescimento desses núcleos, é aleatório. Esse comportamento, em geral, é relativamente lento comparado ao observado nas amostras desse trabalho ([FOKIN et al., 2010](#)). [MATUSITA e SAKKA \(1980\)](#) propuseram uma modificação na equação (IV.3) para o método não-isotérmico (DTA).

$$\ln\left(\frac{T_{C1}^2}{\beta^N}\right) = 1.052 \frac{kE_C}{RT_{C1}} + cte , \quad (IV.5)$$

onde E_C é energia de ativação corrigida, k é um fator de dimensionalidade do crescimento dos cristais, que depende do processo de cristalização, e N é um fator numérico que depende do processo de nucleação e dado pela equação de Ozawa (BANSAL et al., 1983; XU et al., 1991; HIS e WANG, 1998):

$$\ln[-\ln(1 - x)] = -N\ln(\beta) + cte , \quad (IV.6)$$

onde x é a fração da amostra cristalizada. Mais precisamente, x é a razão da área parcial do pico de cristalização (truncada a uma T fixa para todas as curvas) pela área total, para diferentes taxas de aquecimento (Figura IV.5b). O fator $N = 1.74$ foi calculado da linearização da expressão $\ln[-\ln(1 - x)]$ versus $\ln(\beta)$ (Figura IV.5c). Esse valor sugere que a nucleação inicia-se a partir da superfície (HENDERSON, 1979), que é bastante comum comparada a nucleação de volume, que é mais rara (AUGIS e BENNETT, 1978).

Considerando que as amostras não foram submetidas a nenhum tipo de tratamento térmico antes da medida de DTA, o fator de dimensionalidade do crescimento k é dado por $k = N - 1$ (PRASAD e VARMA, 2005). A energia de ativação da cristalização calculada pela análise de KISSINGER (1956), pela correção proposta por MATUSITA e SAKKA (1980) e por nossa proposta (Figura IV.6) (resultando em 199, 189 e 190kJ, respectivamente), apresentaram resultados bastante similares. Esses resultados encaixam dentro da escala do fenômeno de cristalização não-isotérmica (NASCIMENTO e DANTAS, 2007).

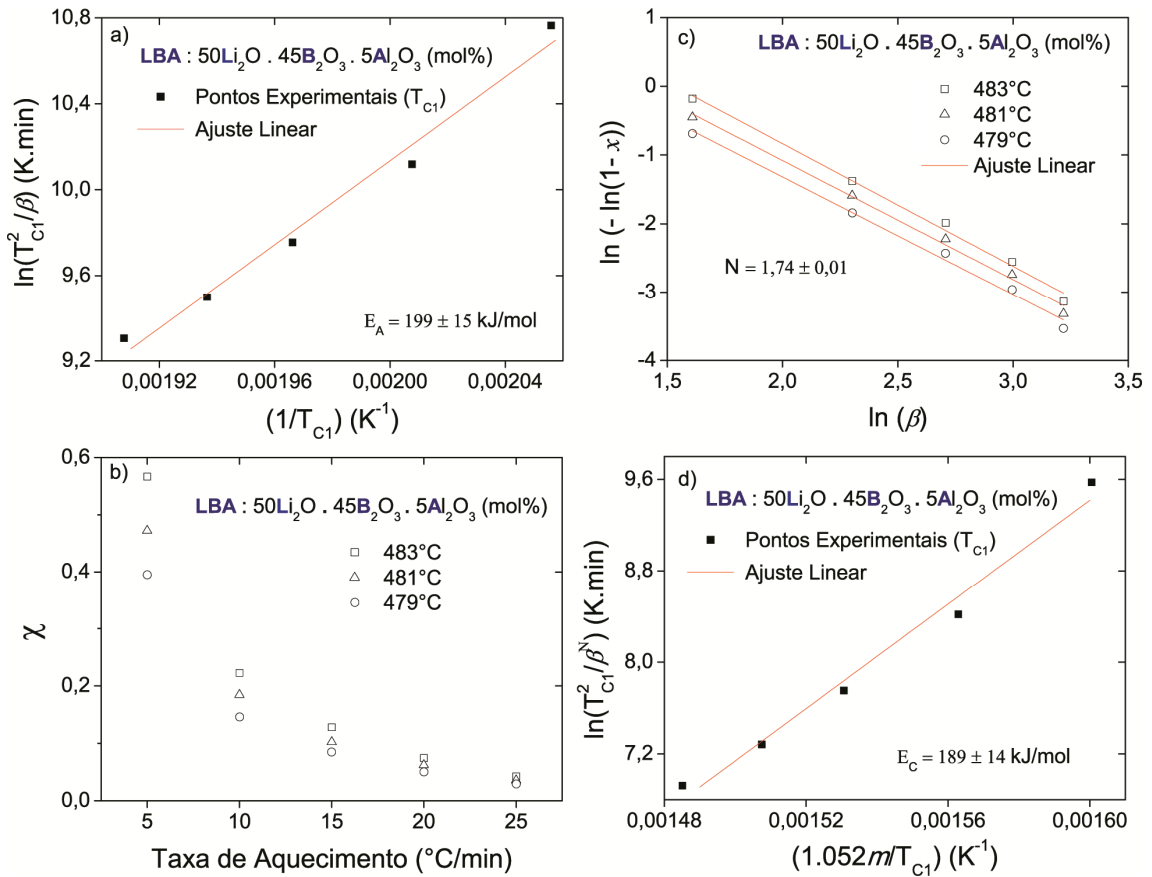


Figura IV.5. Parâmetros térmicos. a) Energia de ativação da cristalização a partir da proposta de linearização de [KISSINGER \(1956\)](#), b) fração cristalizada da amostra c) Índice de Avrami e d) Energia de ativação da cristalização a partir da proposta de correção de [MATUSITA e SAKKA \(1980\)](#).

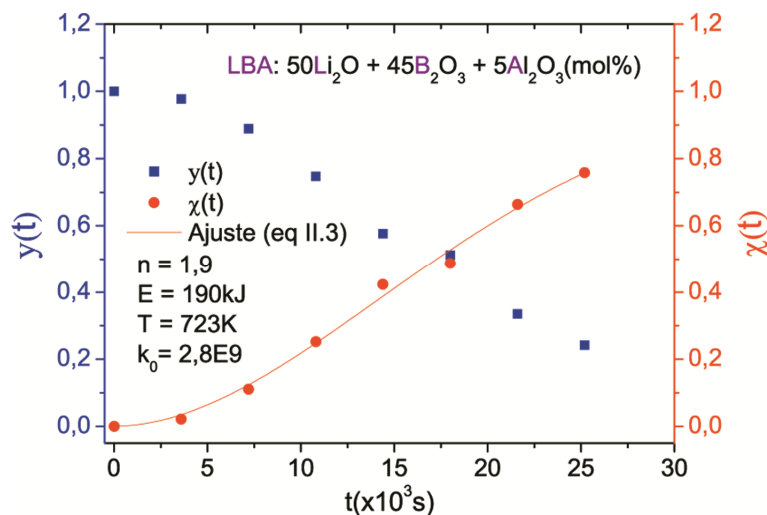


Figura IV.6. Parâmetros térmicos calculados a partir da nossa proposta de ajuste para a fração da amostra cristalizada (seção II.2,cap.II).

Uma breve discussão sobre a cristalização de superfície vem da forma mais universal da teoria (estendida) da fração da amostra cristalizada x em função do tempo de tratamento térmico t em condições **isotérmicas** de tratamento:

$$x(t) = 1 - \exp[-x^*(t)] \quad , \quad (\text{IV.7})$$

onde x^* é o volume *estendido* ou *fictício*, que é calculado desprezando efeitos de choque (*impingement*), permitindo que a nucleação e o crescimento ocorram naturalmente. Essa quantidade pode ser calculada se a taxa de nucleação, I , e taxa de crescimento, U , são conhecidas para uma dada temperatura T de interesse.

Para o caso especial sob estudo, isso é, rápida nucleação a partir de um número fixo de sítios na superfície da amostra, N_s , a área estendida fictícia é $x^*(t) = hN_sr^2(t)$, onde r é o tamanho do cristal e h é um fator de forma. Se a taxa de crescimento, U , é independente do tempo, a dimensão do cristal pode ser relacionada com o tempo de tratamento térmico, t , pela simples relação: $r(t) = Ut$. Logo, a fração da amostra cristalizada pode facilmente ser obtida pela combinação das equações anteriores ([NASCIMENTO, 2004](#)):

$$x(t) = 1 - \exp[-hN_sU^2t^2] \quad . \quad (\text{IV.8})$$

A [Figura IV.7](#) apresenta imagens de AFM. Em [\(a\)](#) observa-se as lâminas da matriz vítrea submetida a 450°C por 0, 1 e 5h. Percebe-se uma pequena redução da transparência com o aumento do tempo de tratamento, vinculada ao incremento na rugosidade devido ao crescimento de cristais. Note

que, de fato, a densidade de cristais aumenta (Figura IV.7b-d), como esperado, devido ao tempo de tratamento. Os histogramas mostram a distribuição de tamanho na superfície das amostras. Em particular, no histograma da imagem Fig.IV.7(c), que refere-se à amostra tratada termicamente por 1h a 450°C, observa-se um tamanho médio de aproximadamente 100 nm, que corresponde aos resultados de DRX devido à equação de Scherrer para a fase cristalina $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$.

As imagens Fig.IV.7(e) e Fig.IV.7(f) correspondem à matriz vítrea LBA tratada termicamente por 5h e polida mecanicamente até aproximadamente 25% e 50% da sua espessura inicial. Note que o tamanho médio dos nanocristais na amostra polida 510 μm (25%) é menor (aproximadamente 13nm, Fig.IV.7(e)) que da amostra não polida (aproximadamente 140 nm – com grande dispersão de tamanho Fig.IV.7(d)). O comportamento gaussiano do histograma da figura Fig.IV.7(e) fornece indícios de uma pequena dispersão do tamanho médio dos cristais crescidos da superfície em direção ao volume. O tamanho médio dos nanocristais, obtidos por imagens de AFM, estão de acordo com aqueles observados pela aplicação da equação de SCHERRER (1918) (DRX) para a fase cristalina LiBO_2 . Note, também, que na profundidade de 1020 μm (50%, Fig.IV.7(f)) não são observada estruturas cristalinas.

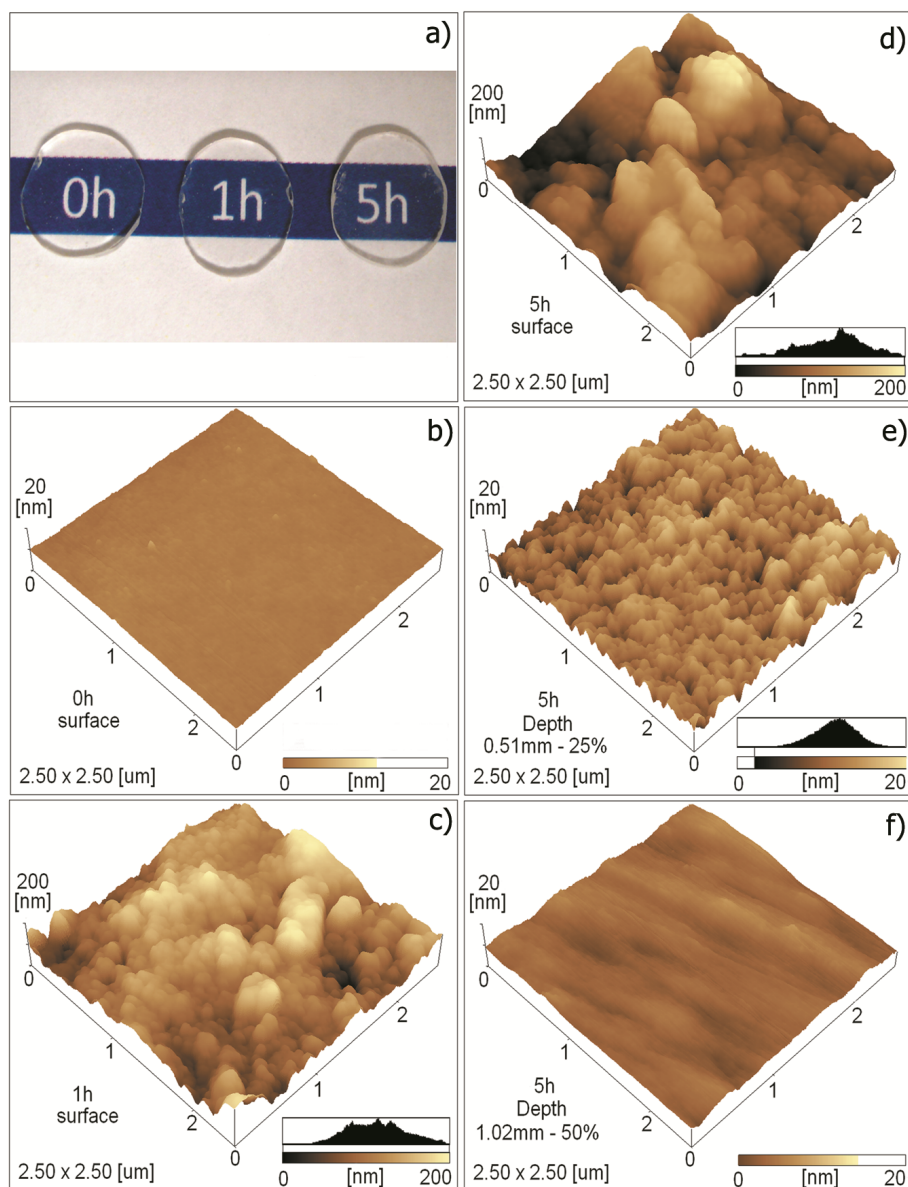


Figura IV.7 Imagens de Microscopia Óptica (a) e de AFM da superfície da matriz LBA tratada termicamente por 0h (b), 1h (c) e 5h (d,e,f) a 450°C.

As imagens de AFM confirmam que a cristalização inicia-se na superfície, reforçando assim os resultados obtidos pela equação de Ozawa ($N = 1,74$) e o domínio da taxa de cristalização na superfície sobre a taxa de cristalização no volume.

Análise térmica é uma técnica interessante para observar o comportamento térmico, incluído decomposição e processos de sinterização de

composições formadoras de vidros. A partir dos dados apresentados nesse estudo, pode-se concluir que 450°C é a temperatura mínima necessária para o início da cristalização lenta e controlada na matriz vítrea LBA e favorece o crescimento das fases cristalinas LiBO_2 e $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$. A aplicação da equação de Scherrer evidenciou uma competição entre tais fases cristalinas, durante o processo de tratamento térmico. A energia de ativação calculada pelo método de [KISSINGER \(1956\)](#), pela correção de [MATUSITA e SAKKA \(1980\)](#) e pela nossa proposta é muito similar, dentro da mesma ordem de grandeza e completamente razoável para a caracterização cinética da nucleação e do crescimento de cristais. Segundo as proposições de Ozawa e os dados de AFM, a cristalização inicia-se na superfície e não no volume. As imagens de AFM mostraram que cristalização ocorre heterogeneamente na superfície da matriz LBA e que o tamanho médio dos nanocristais está de acordo com os resultados obtidos por DRX. Caracterizações estruturais e térmicas como DRX e AFM promoveram uma análise integrada do sistema estudado.

IV.2. PARÂMETROS TÉRMICO-ESTRUTURAIS DA MATRIZ VÍTREA LBA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TiO_2

Vidros boratos têm sido amplamente investigados devido suas possíveis aplicações tecnológicas (HE et al., 2002; ARUNKUMAR et al., 2013; OSIPOV e OSIPOVA, 2013). Vidros baseados em B_2O_3 são altamente transparentes na faixa do visível ao infravermelho próximo. Além disso, o Trióxido de Boro (B_2O_3) é um formador de vidro por excelência e tem relativamente baixo ponto de fusão, facilitando o processo de síntese.

As possíveis aplicações dos vidros boratos são ampliadas com a adição de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, devido o aprimoramento das suas propriedades físico-químicas. Esses são relativamente mais resistentes à umidade quando comparado com vidros boratos “puros” (SOUZA et al., 2011). A adição de LiO_2 , em particular, aumenta a tendência à devitrificação (cristalização), tornando possível a síntese de vitrocerâmicas (ZARZYCKI, 1991). Várias propriedades físicas dos vidros boratos são modificadas pela adição de íons de Li^+ , por exemplo, a cinética de cristalização, discutida na seção IV.1 e habilidade de armazenar íons de metais de transição (ZARZYCKI, 1991). A razão entre as concentrações de B_2O_3 (classificado como formador de rede) e de LiO_2 (classificado como modificador de rede) estabelece as possíveis aplicações do sistema vítreo $\text{B}_2\text{O}_3\text{-LiO}_2$. Uma razão de equilíbrio pode ser encontrada via co-dopagem com Al_2O_3 , que aumenta a durabilidade química (DONALD et al., 1994; YUE et al., 2009).

O efeito da adição de TiO_2 (metal de transição) em vários sistemas vítreos tem sido amplamente investigada nos últimos anos; devido às possíveis aplicações em óptica não linear (SOUZA et al., 2011; RAO et al., 2004) e

devido à sua influência na cinética de cristalização, atuando como agente nucleante (LEE e HSU, 1999; YU et al., 2002). Contudo, raríssimos trabalhos descrevem a influência dos íons de Ti nas fases cristalinas formadas durante o processo de devitrificação.

Nesse trabalho, as propriedades térmicas, estruturais e ópticas da matriz vítrea LBA:Ti foram, comparativamente, investigadas por Análise Térmica Diferencial (DTA), Difração de Raios-X (DRX) e por Espectroscopia Micro-Raman e são apresentadas e discutidas nessa seção (conforme a composição química, a metodologia de síntese e o processamento das amostras apresentadas na seção III.2, cap. III).

A Figura IV.8 apresenta a curva DTA da matriz LBA não dopada $x = 0$ (%wt de TiO_2), bem como da matriz dopada com concentrações crescentes de TiO_2 , **sem prévio tratamento térmico**. A matriz LBA apresenta dois picos de cristalização, tal como observado na seção anterior. Porém, como maior intensidade, devido o aumento na taxa de aquecimento de 5 para $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Na curva inferior é indicada a transição vítrea (T_g) e os picos de cristalização (T_{C1} e T_{C2}). As temperaturas características são apresentadas na Tabela IV.3. Percebe-se que: i) praticamente não existe variação em T_g devido à adição de titânio (TiO_2) – o que pode indicar que a presença do mesmo interfere enquanto elemento formador vítreo, substituindo outro elemento formador; ii) dois picos de cristalização são notados, e a adição de titânio move o segundo pico de cristalização (T_{C2}) para menores temperaturas, chegando a sobrepor com o primeiro (T_{C1}). Tal resultado indica uma competição entre diferentes fases cristalinas formadas durante a primeira e a segunda cristalização. Por exemplo, para altas concentrações, tal como $x = 4,5$ e $5,0$, não é mais possível

distinguir os picos de cristalização, e podemos *a priori* denominá-lo simplesmente de T_{C1} .

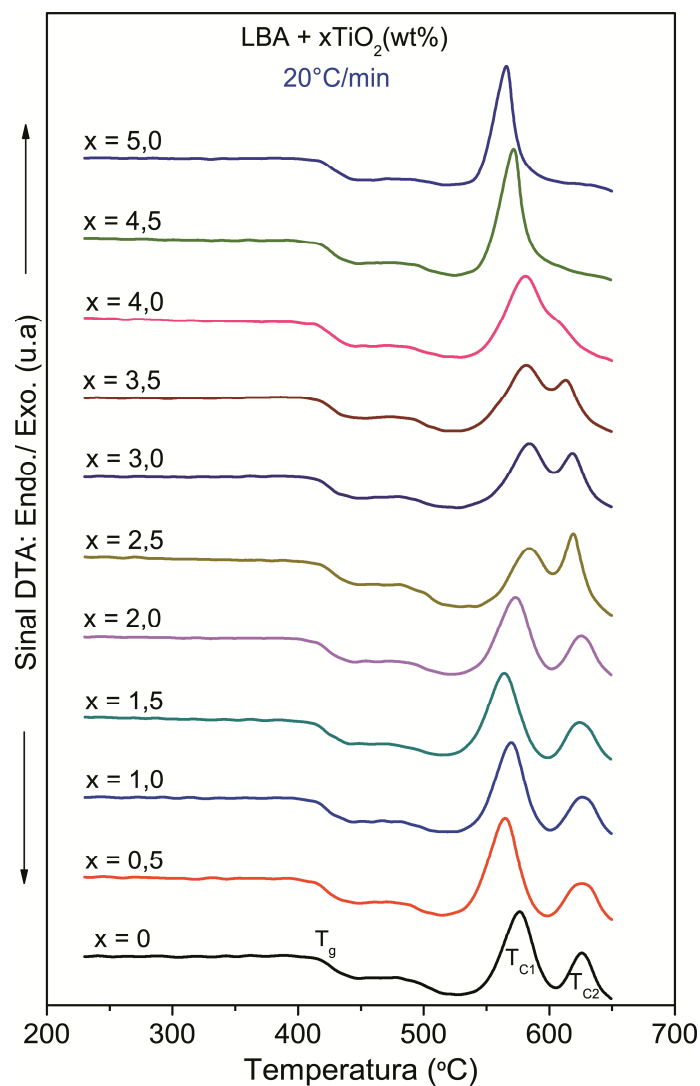


Figura IV.8 Curva DTA da matriz LBA não dopada e dopada com concentrações crescentes de TiO₂, obtidos a uma taxa de aquecimento constante de 20°C/min.

Tabela IV.3 Temperatura características da matriz LBA (em °C) dopada com concentrações crescentes de titânio.

TiO ₂ (wt%)	T_g	T_{X1}	T_{C1}	T_{X2}	T_{C2}
0	414,0	550,2	576,1	610,6	625,5
0,5	409,0	537,3	564,8	604,8	624,7
1,0	412,2	544,1	569,8	606,8	625,5
1,5	410,8	538,0	564,1	604,6	623,4
2,0	411,3	545,3	573,0	608,3	624,6
2,5	415,1	555,7	583,6	607,8	619,1
3,0	412,7	552,6	583,7	607,6	618,3
3,5	414,7	545,1	581,1	604,4	612,6
4,0	413,0	550,6	580,2	-	612,4
4,5	414,6	548,3	572,0	-	-
5,0	413,0	545,2	566,0	-	-

A [Figura IV.9](#) apresenta os espectros Raman da matriz LBA dopada com concentrações crescentes de TiO₂, correspondentes à [Figura IV.8](#), **sem tratamento térmico prévio**, onde é possível notar que a amostra não dopada apresenta quatro bandas principais, em aproximadamente 450, 737, 766 e 970 cm⁻¹. Vidros boratos são formados por unidades estruturais denominadas: anéis boroxol (*boroxol ring*), grupos diboratos, grupos de cadeia metaborato (*chain-type metaborate group*) e etc. [KONIJNENK e STEVELS \(1975\)](#) e [CHRYSSIKOS et al. \(1997\)](#) investigaram exaustivamente tais unidades por meio de espectroscopia Raman. De acordo com a literatura, a banda em aproximadamente 450 cm⁻¹ é relacionada à presença de vibrações B-O-B (estiramento, ou *stretching*) das unidades estruturais BO₄ ([BROW e TALLANT,](#)

1997). Os modos de vibração em 737 e em 766 cm^{-1} são devidos à presença de unidades metaborato triangulares (*out-of-plane bending*) (CHRYSSIKOS et al., 1997). A banda em aproximadamente 970 cm^{-1} é relacionada a ligações das unidades B(3)-O (*symmetric stretching*) (YU et al., 2001).

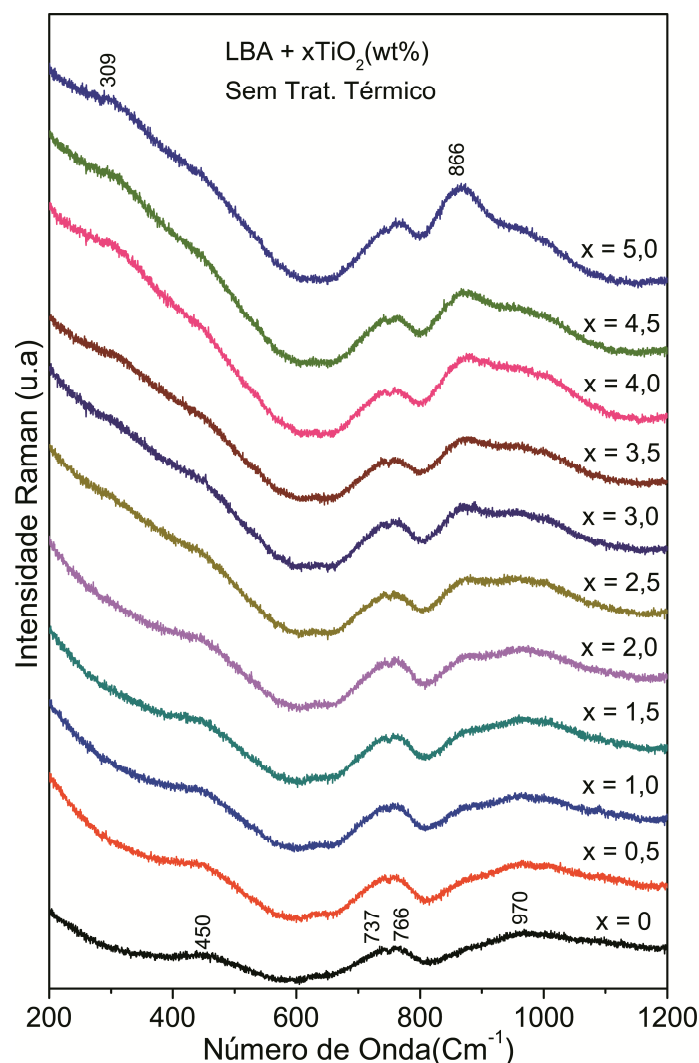


Figura IV.9 Espectros Raman da matriz LBA não dopada e dopada com concentrações crescentes de TiO_2 (**sem tratamento térmico prévio**).

Pode-se notar também, ainda na [Figura IV.9](#), que são criadas duas novas bandas com a adição de TiO_2 : i) a primeira centralizada em aproximadamente 309 cm^{-1} ; e ii) a segunda em aproximadamente 866 cm^{-1} .

Esses dois novos modos podem ser atribuídos às ligações Ti-O e a grupos BO_4^- formados devido a dopagem com titânio. A intensidade desses modos aumenta rapidamente com a adição de titânio (MANIU et al., 1999; BURNS et al., 2006; SINDHU et al., 2005).

A Figura IV.10 apresenta os difratogramas da matriz LBA, dopada com contrações crescentes de TiO_2 e submetida a tratamentos térmicos na temperatura do primeiro pico de cristalização, T_{C1} .

Na seção anterior foi discutida a formação de fases cristalinas, formadas quando a matriz LBA ($x = 0$) foi submetida a tratamentos térmicos em T_X (*the onset crystallization temperature*). Naquelas condições de tratamento térmico, em T_X por 1, 2,..., 7hs, foram identificadas as fases cristalinas $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ (ICDD-PDF: 01-072-4641, 01-073-7384) (HE et al., 2002; WANG et al., 2004) e LiBO_2 (ICDD-PDF: 01-072-1087,84-118, 01-076-2212) (ZACHARIASEN et al., 1964; MAREZIO e REMEIK, 1966; KIRFEL et al., 1983; WILL et al., 1981) (International Center for Diffraction Data - ICDD, Powder Diffraction File – PDF). Nesse caso, entretanto (ainda para $x = 0$), a matriz foi submetida a tratamento térmico em T_{C1} por 10 minutos e a fase cristalina $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ não foi observada. Contudo, foi observada a fase $\alpha\text{-LiBO}_2$, bem como outras fases minoritárias não identificadas. CHRYSSIKOS et al., (1990) também observaram que a cristalização para esse sistema é fortemente dependente das condições de tratamento térmico.

Amostras tratadas termicamente em T_{C2} , conforme a Figura IV.11, apresentaram a fase majoritária $\alpha\text{-LiBO}_2$ e uma competição entre outras duas fases cristalinas: $\gamma\text{-LiAlO}_2$ (ICDD-PDF: 01-075-0905,38-1464) (MAREZIO, 1965; BERTAUT et al., 1965) e LiTiO_2 (ICDD-PDF: 77-1389) (CAVA et al., 1984),

indicado pelo símbolo (*) na curva de composição $x = 2,5$. Observa-se que o pico de difração em $22,51^\circ$ praticamente desaparece, enquanto que o pico em $18,46^\circ$ surge, considerando o aumento da concentração de titânio.

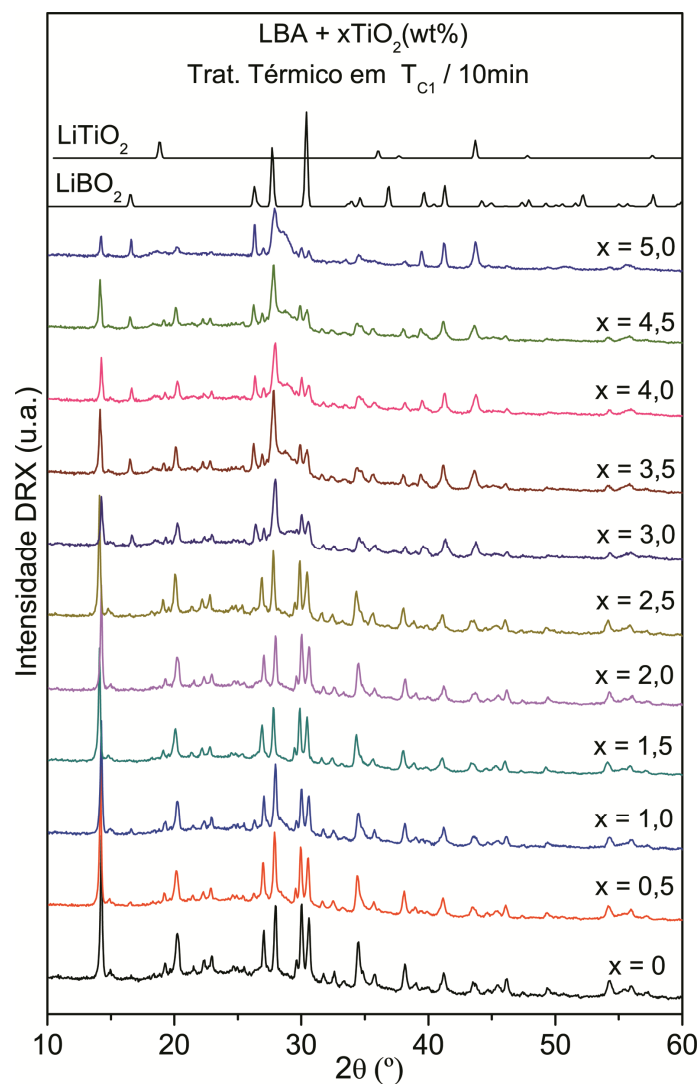


Figura IV.10 Difrátograma da matriz LBA não dopada e dopada com concentrações crescentes de TiO_2 , submetida a tratamento térmico em T_{C1} .

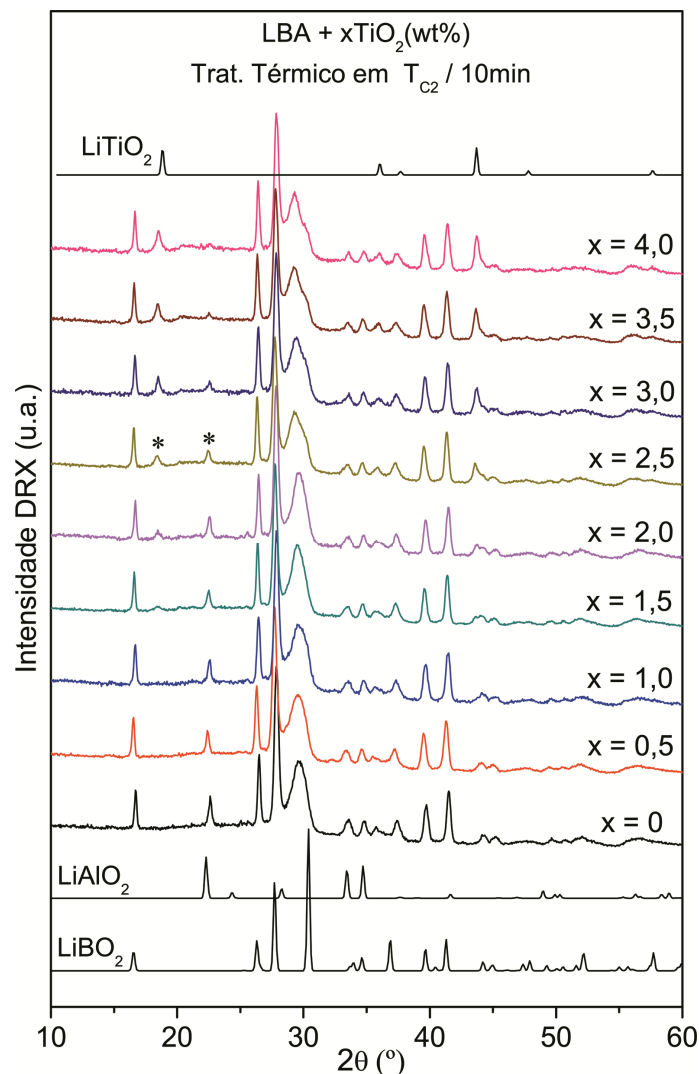


Figura IV.11 Difratoograma da matriz LBA não dopada e dopada com concentrações crescentes de TiO₂, submetida a tratamento térmico em T_{C2}. O símbolo (*) indica a competição LiAlO₂↔LiTiO₂.

Estruturalmente, a fase γ -LiAlO₂ é formada por tetraedros e seus vértices tem oxigênios (coordenação 4), com lítios ou alumínio nos centros. A fase LiTiO₂ é formada por octaedros (coordenação 6), com uma estrutura similar: oxigênios nos vértices e lítios ou titânios nos centros. Uma vez que a matriz LBA é rica em oxigênio, o surgimento da fase cristalina LiTiO₂ é provavelmente favorecido. Além disso, pode-se sugerir que íons de Ti podem estar substituindo íons de Al, devido à similaridade dos raios iônicos e dos

estados de oxidação (Tab. III.6). Isto justificaria a concorrência entre as fases cristalinas LiTiO_2 - LiAlO_2 (Fig. IV.12).

A Figura IV.12 apresenta a competição entre as fases cristalinas LiBO_2 - LiTiO_2 - LiAlO_2 . A partir dos resultados de DRX é possível notar uma pequena variação (praticamente desprezível) no tamanho médio dos cristais de α - LiBO_2 (fase predominante). Contudo, há uma competição entre o tamanho médio dos cristais de LiTiO_2 e de γ - LiAlO_2 devido ao aumento da concentração de TiO_2 , reforçando a tese da substituição do alumínio pelo titânio, ambos formadores da rede vítrea, considerando pequenas quantidades. De fato, o tamanho médio dos cristais de LiAlO_2 diminui, enquanto o tamanho médio dos cristais de LiTiO_2 aumenta.

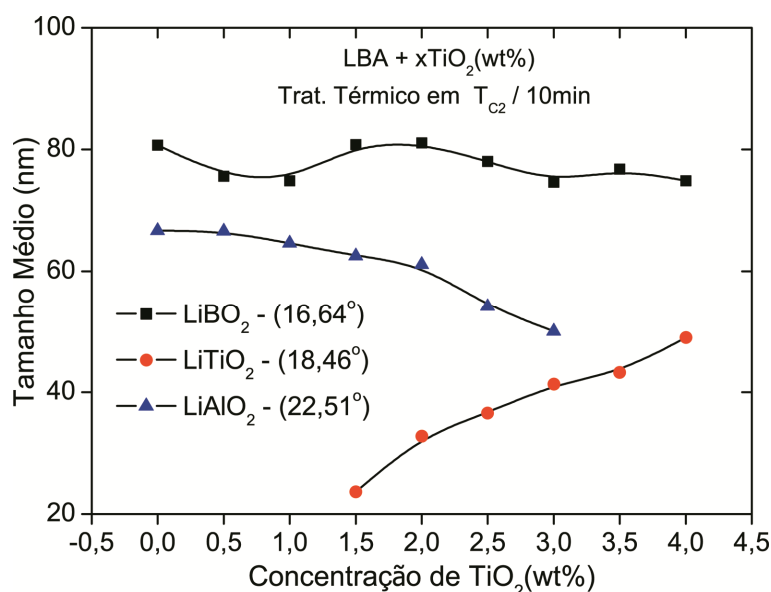


Figura IV.12 Tamanho médio dos nanocristais em função da concentração de TiO_2 , para as amostras tratadas termicamente em T_{C2} por 10 minutos. As linhas médias são apenas guias para os olhos.

A Figura IV.13 apresenta um ajuste detalhado dos dados Raman para as amostras tratadas termicamente em T_{C2} , considerando $x = 0$ (Fig. IV.13 a, b) e

$x = 4,0$ (Fig. IV.13 c, d). O espectro Raman da amostra não dopada ($x = 0$), apresenta modos de rede compatível as fases α -LiBO₂ e γ -LiAlO₂, confirmando os resultados obtidos por DRX (CHRYSSIKOS et al., 1990). Os resultados Raman da amostra dopada com titânio ($x = 4,0$), apresenta picos adicionais relacionados à fase LiTiO₂. De acordo com as buscas por referências relacionadas a modos ativos de LiTiO₂ conclui-se que essa é a primeira observação de tais modos em matrizes vítreas.

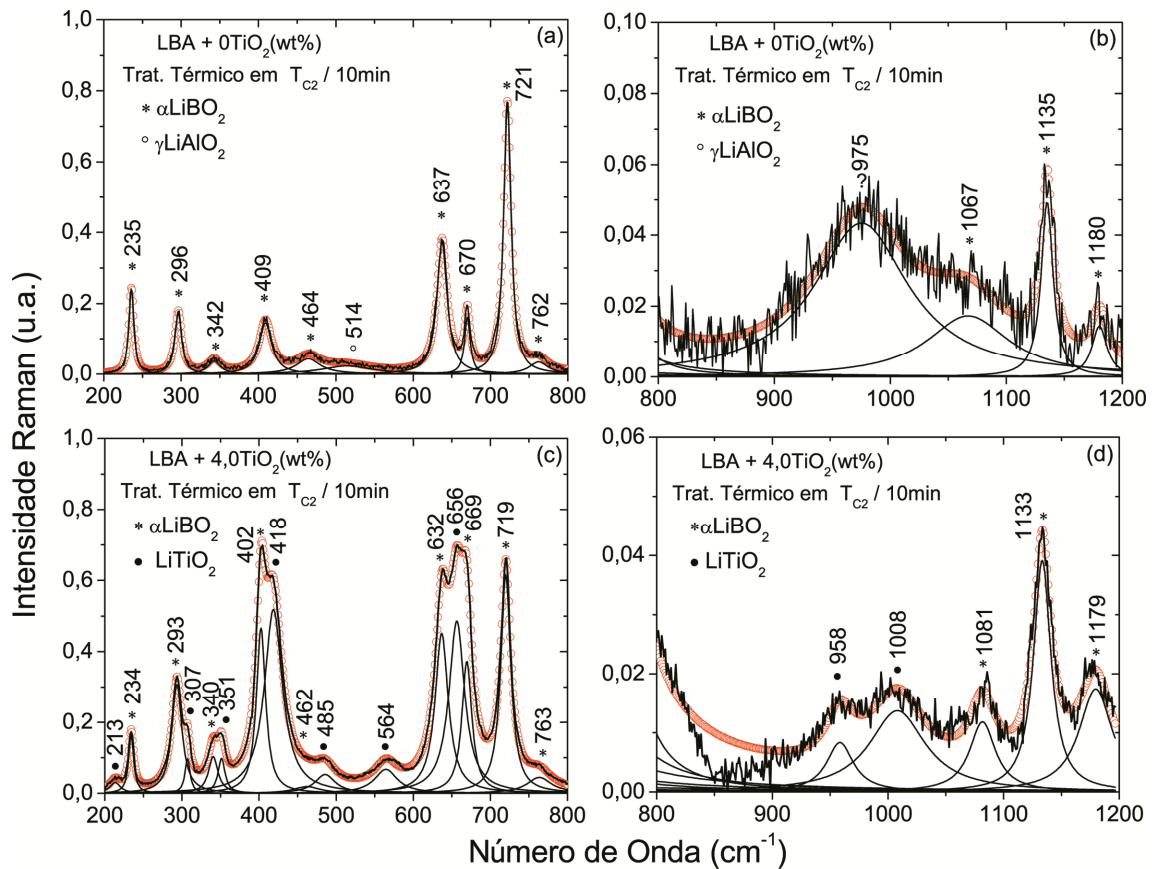


Figura IV.13 Ajuste Raman para algumas amostras submetidas a tratamentos térmicos na temperatura T_{c2}; $x = 0$ (a, b) e $x = 4,0$ (c, d).

Observa-se que as bandas Raman em torno de 309 e 866 cm⁻¹ presentes nas amostras não submetidas a tratamentos térmicos, não foram observadas nas amostras tratadas.

Investigar experimentalmente eventos termodinâmicos em matrizes vítreas implica em utilizar alguma técnica de análise térmica. Essa é uma área que integra o estudo de diversas propriedades térmicas dos materiais em função da temperatura. Em particular, a técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA) foi empregada neste trabalho. Contudo, caracterizações termoestruturais em conjunto, como DTA, DRX e Raman podem promover uma análise integrada do sistema estudado. Nesse caso, foi realizada uma análise conjunta da matriz LBA dopada com concentrações crescentes de TiO_2 .

A partir dos dados de DTA apresentados nesse estudo pode-se concluir que a dopagem com TiO_2 reduz a energia de ativação do segundo pico de cristalização, promovendo o seu deslocamento para menores temperaturas. Conclui-se, também, a partir dos dados de DRX e Raman, que ocorreu a formação das fases cristalinas $\alpha\text{-LiBO}_2$, $\gamma\text{-LiAlO}_2$ e LiTiO_2 . A formação dessas fases cristalinas é extremamente dependente das condições de tratamento térmico (em comparação com a seção anterior). A aplicação da equação de Scherrer evidenciou uma competição entre tais fases cristalinas, durante o processo de tratamento térmico. Provavelmente, pela primeira vez, foi observado experimentalmente os modos ativos Raman da fase LiTiO_2 em matriz vítrea.

IV.3. PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS DE ÍONS DE Nd^{3+} INSERIDOS NA MATRIZ VÍTREA LBA: TEORIA DE JUDD-OFELT

Matrizes vítreas dopadas com íons de terras raras (TR) têm sido exhaustivamente investigadas (JEREZ et al., 2004; DIGONNET, 1993). O uso de íons TR emitindo na faixa das janelas ópticas atrai um interesse considerável, devido o potencial uso tecnológico (PENG ET AL., 2004; DAI et al., 2004).

Nesse trabalho, devido o conhecimento prévio obtido sobre a matriz vítrea LBA, por caracterizações termo-estruturais (seções anteriores), percebeu-se a possibilidade de utilizar essa matriz como meio hospedeiro de íons de TR. Para isso a matriz LBA foi dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 e investigada à luz da Teoria de JUDD (1962) e OFELT (1962). Essa teoria é fundamentada na ação do campo cristalino sobre os íons de terras raras (TR). Ela fornece e permite analisar uma grande gama de parâmetros espectroscópicos dos íons TR (seção II.III, cap. II). O aprimoramento desses parâmetros é essencial para aplicações tecnológicas.

A Tabela III.3, Capítulo III, apresenta o conjunto de amostras resultantes do processo de dopagem com Nd_2O_3 . É importante ressaltar que as amostras dopadas com Nd_2O_3 **não** foram submetidas a tratamentos térmicos.

As equações de Judd-Ofelt (JO) foram transformadas em um programa (*software*) com interface gráfica na linguagem Python. Esse *software* foi utilizado nesse trabalho para cálculo dos parâmetros espectroscópicos.

A Figura IV.14 apresenta o espectro de absorção óptica da matriz vítrea LBA não dopada e dopada com 5,0 Nd_2O_3 (wt%). As demais concentrações

foram omitidas intencionalmente a fim de não “poluir” a figura. Contudo, foram consideradas nos cálculos JO. As transições espectroscópicas dos íons de Nd^{3+} , presentes nos espectros AO, foram identificadas com base na tabela de níveis de energia obtida por [CARNALL \(1968\) \(AP-III\)](#). Observa-se que a matriz LBA é transparente na região do visível e infravermelho próximo e possui *gap* óptico relativamente largo, ao ponto de ser possível observar transições do grupo: $^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2}, ^4D_{5/2}, ^2I_{11/2}, ^4D_{1/2}$, em aproximadamente 350 nm, quando dopada com Nd^{3+} .

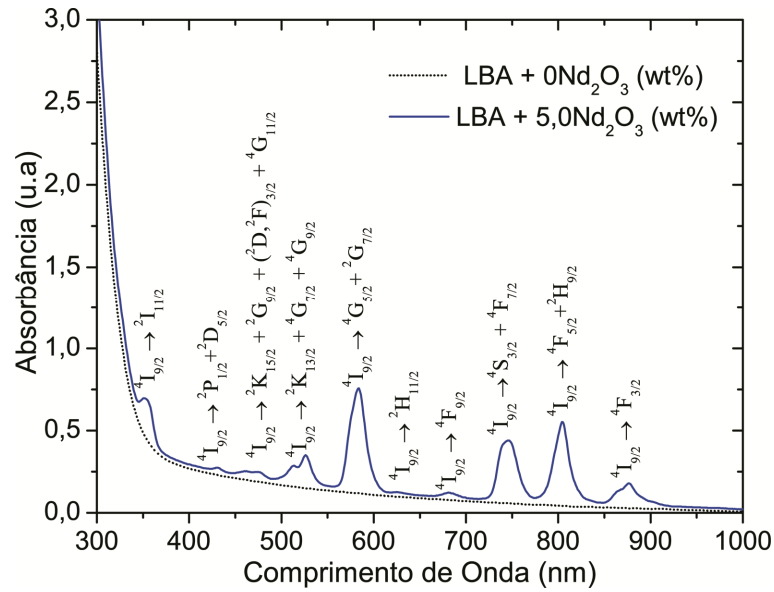


Figura IV.14 Espectros de absorção óptica da matriz vítrea LBA não dopada e dopada com 5,0Nd₂O₃ (wt%).

A [Figura IV.15](#) apresenta o comportamento dos parâmetros de intensidade de JO (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) em função da concentração de íons Nd^{3+} inseridos na matriz LBA. Observa-se que Ω_2 e Ω_6 apresentam comportamento crescente e similar, variando de 0,17 a $1,26 \times 10^{-20}$ e de 1,19 a $1,84 \times 10^{-20}$, respectivamente. Enquanto que Ω_4 decresce em função da concentração de Nd^{3+} , de 4,12 a $2,05 \times 10^{-20}$.

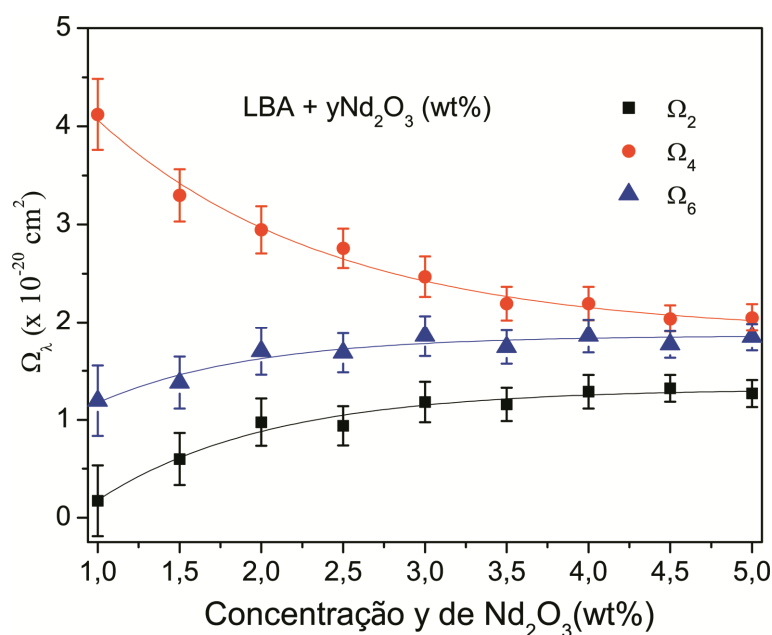


Figura IV.15 Comportamento dos parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4,6}$ em função da concentração de Nd_2O_3 (wt%).

Apesar de ainda não haver um consenso sobre o significado físico dos parâmetros Ω_λ , a maioria dos autores atribui as variações nos valores desses parâmetros às mudanças no ambiente químico ao redor do íon TR. Segundo a literatura, Ω_2 está relacionado com a covalência entre os íons TR e a rede, bem como com a simetria local. Quanto maior o valor de desse parâmetro maior a covalência e menor a simetria em torno do íon (TANABE et al., 1993; TANABE, 1999). Já Ω_4 estaria relacionado à densidade de empacotamento iônica e às propriedades estruturais de longo alcance, como viscosidade. Quanto menor o valor de Ω_4 maior a viscosidade a altas temperaturas e maior a densidade de empacotamento iônico (TAKEBE et al., 1994; OOMEN e DONGEN, 1989). Por outro lado Ω_6 seria proporcional à rigidez do material (JORGENSEN e REISFELD, 1983).

O comportamento crescente de Ω_2 (Fig. IV.15) apresenta indícios de que a adição de neodímio promove maior grau de amorfização da amostra. O comportamento decrescente de Ω_4 , por outro lado, resulta em indícios do aumento da viscosidade a altas temperaturas. Quanto maior a viscosidade, menor a habilidade de cristalização (ZARZYCKI, 1991).

Medidas de DTA e de densidade reforçam a análise feita a partir dos parâmetros Ω_λ , como mostram as Figura IV.16 e 17. Observe que a adição de Nd_2O_3 desloca o segundo pico para maiores temperaturas. Isso evidencia maior grau de amorfização e maior viscosidade a altas temperaturas, ou seja, diminui a habilidade de cristalizar (ZARZYCKI, 1991). Por outro lado as medidas de densidade fornecem indícios do aumento do empacotamento iônico.

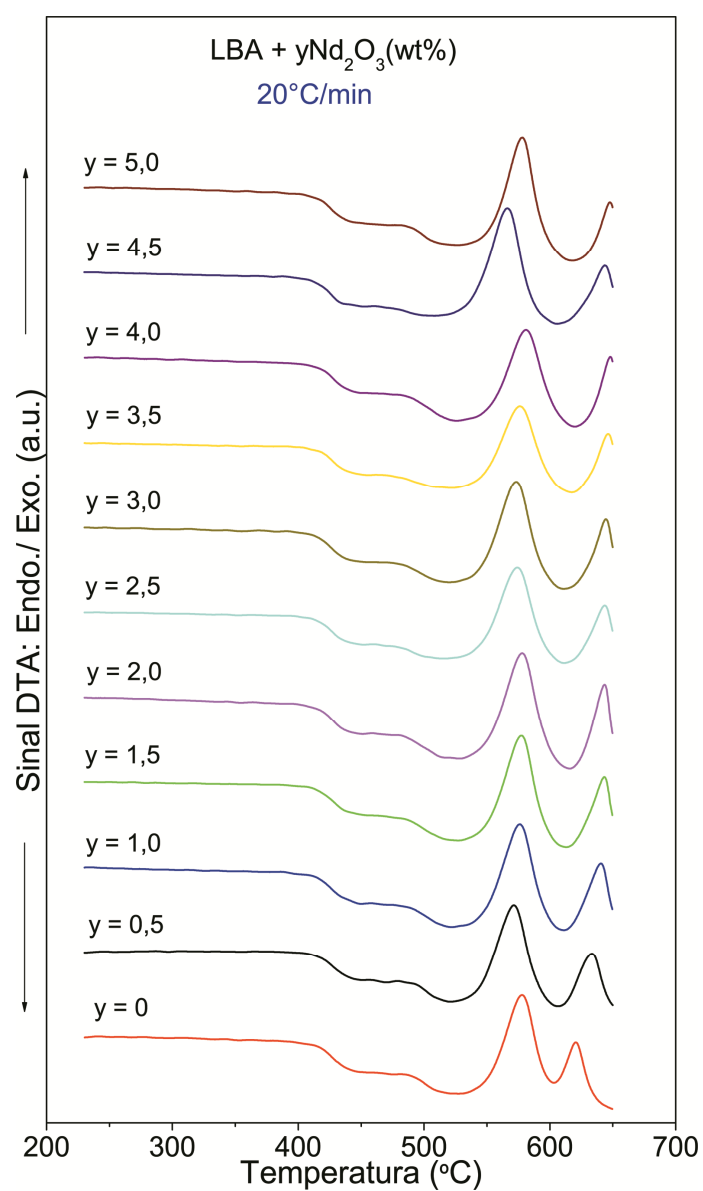


Figura IV.16 Curvas DTA das amostras LBA + $y\text{Nd}_2\text{O}_3$, com y variando de 0 a 5,0 (wt%).

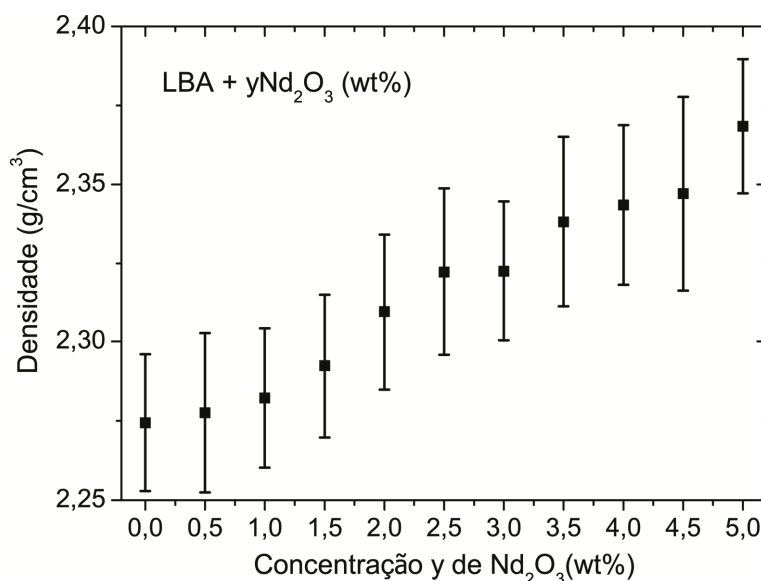


Figura IV.17 Comportamento da densidade em função da concentração de Nd₂O₃ (wt%). A barra de erro consiste no desvio padrão na densidade calculada.

A [Figura IV.18](#) apresenta o espectro de fotoluminescência (PL) da matriz vítrea LBA não dopada e dopada com 5,0Nd₂O₃ (wt%), correspondentes aos espectros de absorção óptica apresentado na [Fig. IV.14](#). Para a amostra dopada, observam-se claramente as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^4I_{11/2}, ^4I_{13/2}$, segundo [CARNAL et al., \(1968\)](#). No entanto, como esperado, não foi observada nenhuma banda de emissão para a matriz LBA.

Segundo a teoria JO, uma vez calculados os parâmetros $\Omega_{2,4,6}$ e obtidas as medidas de PL, de tempo de vida experimental τ_{exp} e de índice de refração IR , torna-se possível estimar as propriedade radiativas do íons Nd³⁺(seção [II.3](#)). Nesse trabalho calculamos: a probabilidade de emissão espontânea $A(^4F_{3/2}, ^4I_J)$; a taxa de ramificação $\beta(^4F_{3/2}, ^4I_J)$; a seção eficaz de emissão $\sigma(J, J')$; eficiência quântica $n(J)$; o tempo de vida radiativo τ_{rad} e a qualidade espectroscópica χ , em função da concentração de Nd₂O₃, como mostram as [Tabelas IV.4 e 5](#).

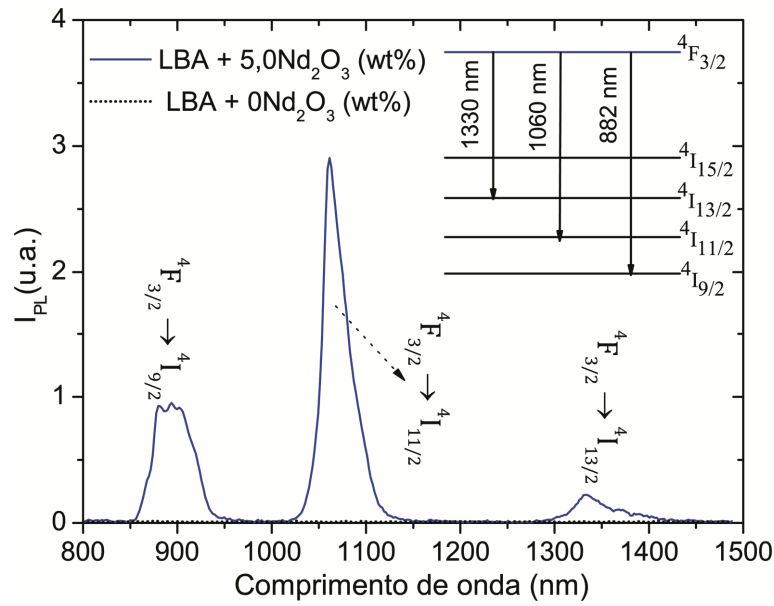


Figura IV.18 Espectros de fotoluminescência da matriz vítrea LBA não dopada e dopada com 5,0Nd₂O₃ (wt%).

Tabela IV.4 Parâmetros espectroscópicos; taxa de transição $A(^4F_{3/2}, ^4I_J)(cm^2)$, taxa de ramificação $\beta(^4F_{3/2}, ^4I_J)$ e a seção eficaz de emissão $\sigma(J, J')(x10^{-22}cm^2)$, em função da concentração de Nd₂O₃ (wt%).

wt%	$A(^4F_{3/2}, ^4I_J)(cm^2)$			$\beta(^4F_{3/2}, ^4I_J)$			$\sigma(J, J')(x10^{-21}cm^2)$		
	$J'=9/2$	$J'=11/2$	$J'=13/2$	$J'=9/2$	$J'=11/2$	$J'=13/2$	$J'=9/2$	$J'=11/2$	$J'=13/2$
1,0	894,55	542,75	63,43	44,14	49,21	26,60	2,47	3,28	2,45
1,5	736,31	521,67	73,29	44,37	49,22	25,64	2,23	1,95	5,56
2,0	680,77	562,73	91,19	47,93	46,65	21,72	1,79	1,62	5,21
2,5	641,75	545,87	89,52	46,48	47,97	22,24	1,54	1,83	3,37
3,0	592,09	560,83	99,13	47,29	47,13	22,32	1,36	2,36	6,10
3,5	527,78	505,5	89,94	46,36	47,48	24,64	1,35	3,14	4,93
4,0	557,69	570,29	105,25	46,66	47,43	23,6	1,47	2,64	4,68
4,5	481,09	504,83	94,43	49,13	45,77	20,36	1,15	1,93	4,19
5,0	506,57	528,43	98,54	51,64	41,39	27,84	1,16	2,29	4,92

Tabela IV.5 Parâmetros espectroscópicos; Densidade n , índice de refração IR , tempo de vida experimental $\tau_{exp}(\mu s)$, tempo de vida radiativo $\tau_{rad}(\mu s)$, eficiência quântica $n(J)$ e a qualidade espectroscópica χ .

wt%	$n(g/cm^3)$	IR	$n(J)$	$\tau_{rad}(\mu s)$	$\tau_{exp}(\mu s)$	χ
1,0	2,27	1,54	34,05	666,34	226,92	3,45
1,5	2,27	1,55	28,58	751,17	230,21	2,39
2,0	2,28	1,49	30,96	749,24	232,84	1,73
2,5	2,29	1,56	29,76	783,00	233,74	1,64
3,0	2,30	1,57	27,42	798,69	226,79	1,33
3,5	2,32	1,48	24,94	890,29	222,59	1,30
4,0	2,32	1,49	27,25	810,88	221,36	1,15
4,5	2,33	1,45	22,8	925,63	211,48	1,10
5,0	2,34	1,49	23,35	882,19	206,69	1,11

Para concentrações menores que 4,0 (wt%), a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ apresenta maior probabilidade de emissão espontânea, quando comparado com as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. No entanto, ocorreu inversão da probabilidade para concentrações maiores que 4,0 (wt%).

${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2} > {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} > {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. A taxa de ramificação tem comportamento similar. Isso forneceu indícios de que a dopagem relativamente alta modificou a estrutura vítrea e, portanto os sítios onde estão localizados os íons TR. A seção eficaz de emissão apresentou valores típicos para íons de Nd^{3+} embebidos em meios hospedeiro vítreo (AP-IV). A qualidade espectroscópica $\chi = \Omega_4/\Omega_6$ apresentou comportamento decrescente em função da concentração de neodímio. A eficiência quântica, que é ditada pelo balanço entre transições radiativas (τ_{exp}) e não radiativas (τ_{rad}), diminuiu com

o aumento da concentração. Esse é um comportamento típico e está associado principalmente à relaxação cruzada e às transições não radiativas como processos de decaimento multifônons (SERQUEIRA, 2004) (seção II.4.).

O tempo de vida experimental e a eficiência quântica estão representados graficamente na Figura IV.19 (a, b), para melhor visualização. A curva média serve apenas como guia para os olhos. Importante observar a forte dependência dessas quantidades com a concentração de íons inseridos na matriz LBA.

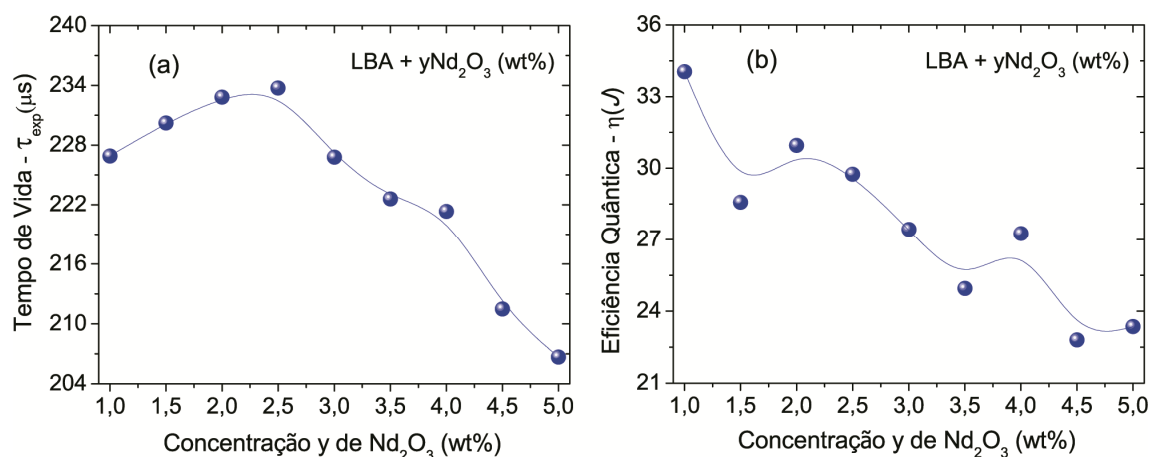
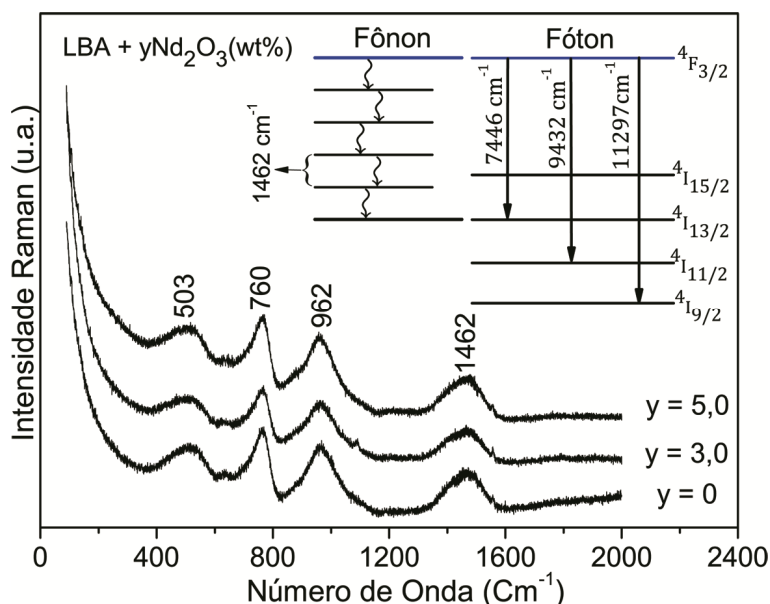


Figura IV.19 a) tempo de vida experimental, b) eficiência quântica. As linhas médias representam apenas guias para os olhos.

Sabe-se que a concentração é inversamente proporcional à distância média entre íons, quando inseridos dentro de um determinado meio hospedeiro. Ou seja, quanto maior a concentração, menor será a distância entre eles. Isso aumenta a probabilidade de interação entre os íons. Dentre as possíveis interações destaca-se a relaxação cruzada, que favorece transições não radiativas. Esse comportamento explica a queda acentuada no tempo de vida e, por conseguinte, na eficiência quântica. O tempo de vida experimental

apresentou comportamento crescente para baixas concentrações, sendo que tem valor máximo em 2,5 (wt%). Isso dá indícios de que o tempo de vida é governado por dois processos; i) Processos que favorecem o aumento do tempo de vida para baixas concentrações, como por exemplo, pequenas modificações estruturais devido ao hospedeiro, ii) Processos não radiativos, como transição multifônons e relaxação cruzada, que diminuem o tempo de vida.

A [Figura IV.20](#) apresenta espectros Raman correspondentes às concentrações 0; 3,0 e 5,0 wt% de Nd_2O_3 , em que é possível notar 4 bandas principais em aproximadamente 503, 760, 962 e 1462 cm^{-1} , também observadas por [CHRYSSIKOS et al. \(1997\)](#) (uma breve discussão sobre cada banda Raman foi apresentada na seção [IV.2](#)).



[Figura IV.20](#) Espectros Raman da matriz vítrea LBA não dopada e dopada com 3,0 e 5,0 Nd_2O_3 (wt%).

Nota-se que com a adição de Nd_2O_3 não é observada a formação significativa de novas bandas Raman (Fig. IV.20). Isso fornece indícios de que os íons de Nd^{3+} assumem posições intersticiais na rede vítrea.

De acordo com STOKOWSKI et al. (1993), o mecanismo de redução do tempo de vida em função da concentração de Nd_2O_3 não é dominado pelo processo de relaxação cruzada. Outros mecanismos podem ser mais significativos, tais como: presença de ligações O-H, considerado uma das mais importantes fontes de supressão da luminescência (*quenching*), e a alta energia de vibração do meio hospedeiro (DESIRENA et al., 2006; YANG et al., 2004; XU et al., 2003; LIU et al., 2003; YAN et al., 1995). Na Fig. IV.20 pode se observar que a máxima energia de vibração medida para matriz LBA foi de 1462 cm^{-1} . Enquanto que a diferença de energia para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ foi de 7446 cm^{-1} . Assim, essa transição, bem como as demais, pode ocorrer via processo multi-decaimento (conforme inset Fig. IV.20). Dessa forma foi reduzido o tempo de vida e, por conseguinte, a eficiência quântica.

Diante da análise dos dados experimentais e teóricos, pode-se concluir que a matriz vítrea LBA dopada com Nd_2O_3 se mostrou favorável ao desenvolvimento de dispositivos fotônicos, apesar de ter apresentado redução do tempo de vida, da eficiência quântica e da qualidade espectroscópica, com o aumento da concentração de Nd^{3+} . Contudo, os resultados são promissores para baixas concentrações, tomando como base os resultados encontrados na literatura (AP-IV).

IV.4 INFLUÊNCIA DA CODOPAGEM COM TITÂNIO NOS PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS DE ÍONS DE Nd^{3+} INSERIDOS NA MATRIZ VÍTREA LBA: TEORIA DE JUDD-OFELT

A Teoria de JUDD (1962) e OFELT (1962) (JO) tem sido largamente utilizada como procedimento para análise de propriedades espectroscópicas de íons de terras raras (TR) inseridos em matrizes vítreas. Devido a esses estudos foi possível obter aplicações desses materiais em sistemas ópticos (PENG et al., 2004; DAI et al., 2004). Essa metodologia permite avaliar a interação dos íons TR com o meio (campo cristalino) em que está incorporado (JO). As taxas radiativas dos íons TR são extremamente dependentes do campo cristalino (JO). O aprimoramento desses materiais é extremamente importante, por exemplo, na aplicação laser.

Nesse trabalho, serão apresentados e discutidos resultados obtidos da utilização de um íon modificador/formador de rede vítrea, o titânio, como agente responsável pela variação do campo cristalino. A matriz vítrea LBA, com composição nominal $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) (LBA), co-dopada com concentração **constante** de Nd_2O_3 (a saber de 2wt%) e com concentrações **crescentes** de $x\text{TiO}_2$ ($x = 0; 1,0; 1,5; 2,0; \dots; 5,0$ wt%), foi sintetizada pelo tradicional método de fusão, utilizando cadinho de porcelana (veja seção III.1).

As Figuras IV.21 e 22 apresentam espectros de absorção óptica (AO) e de fotoluminescência (PL) do grupo de amostras $\text{LBA} + 2,0\text{Nd}_2\text{O}_3 + x\text{TiO}_2$ (wt%), para $x = 0$ e 5,0. Observa-se um pequeno deslocamento do *gap* óptico devido à concentração relativamente alta de TiO_2 . As bandas de absorção e de emissão PL são atribuídas à presença dos íons de Nd^{3+} nas amostras. Tais

bandas foram identificadas segundo as tabelas de [CARNALL et al. \(1968\)](#). A *priori*, na ausência de uma análise detalhada, não foi possível observar variação significativa das bandas em função da concentração de TiO_2 . No entanto, o cálculo JO é sensível suficiente para mostrar que ocorre.

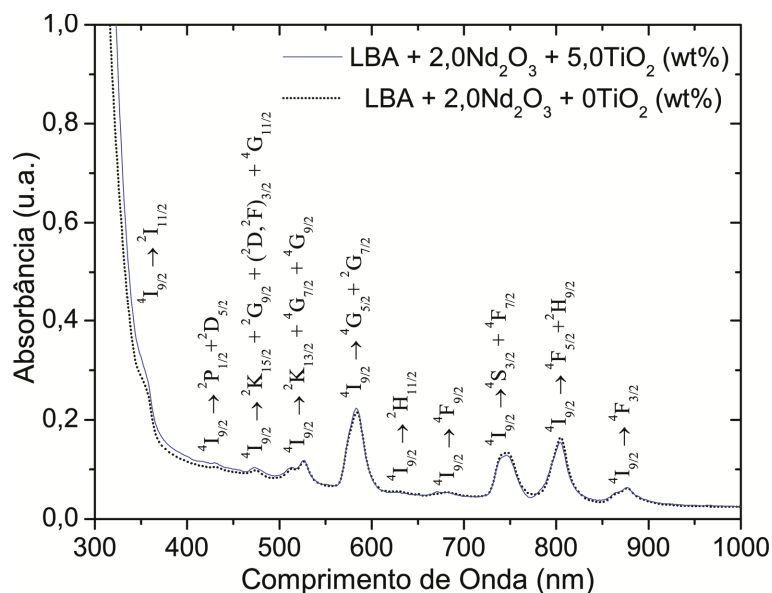


Figura IV.21. Espectros de absorção óptica da amostra LBA + 2,0Nd₂O₃ não dopada e dopada com 5,0wt% de TiO₂.

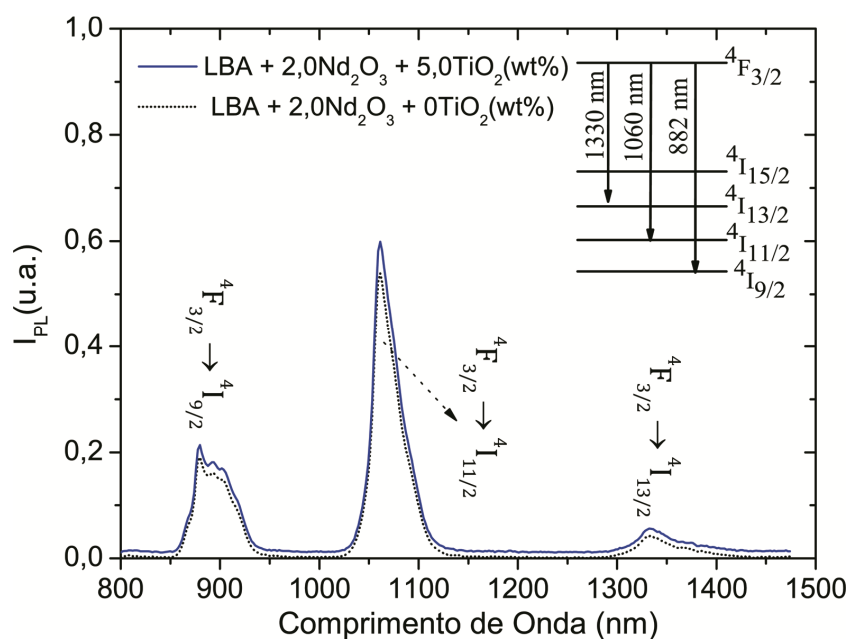


Figura IV.22. Espectro de fotoluminescência no infravermelho próximo da amostra LBA + 2,0Nd₂O₃ não dopada e dopada com 5,0wt% de TiO₂.

Os parâmetros de intensidade de JO ($\Omega_{2,4,6}$) são apresentados na [Figura IV.23](#). A adição de TiO_2 promove variação significativa dos mesmos. Observou-se comportamento linear das intensidades em função da concentração; crescente para Ω_4 e decrescente para $\Omega_{2,6}$. Segundo a literatura, esse comportamento caracteriza aumento da simetria em torno do íon (Ω_2), menor viscosidade a altas temperaturas e menor densidade de empacotamento iônico (Ω_4), bem como redução da rigidez do material (Ω_6) ([TANABE et al., 1993](#); [TANABE, 1999](#); [TAKEBE et al., 1994](#); [OOMEN e DONGEN, 1989](#); [JORGENSEN e REISFELD, 1983](#)). Logo, pode-se inferir que a adição de TiO_2 torna a amostra menos amorfa e aumenta a habilidade de cristalizar. O papel dos íons de Ti foi investigado e apresentado na seção [IV.2](#), ratificando os resultados obtidos por JO.

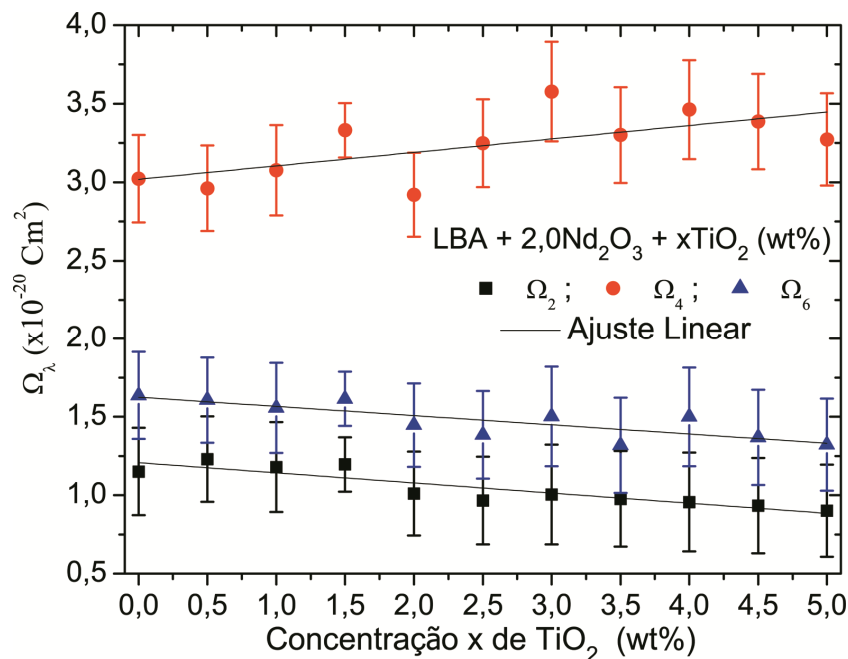


Figura IV.23 Parâmetros de intensidade de JO em função da concentração de TiO_2 . A barra de erro consite na qualidade dos resultados obtidos pelo método dos mínimos quadrados.

A dopagem com TiO_2 modifica o ambiente químico e, por conseguinte, o campo cristalino. Logo, pode-se observar a variação dos parâmetros omega e das taxas de transição radiativas, como mostra a figura [Figura IV.24](#). Observe o comportamento linear dos parâmetros de intensidade Ω_λ em função da concentração de TiO_2 , como esperado, uma vez que a variação da concentração é linear. Esse comportamento deve ser observado nos demais parâmetros espectroscópicos. A transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ apresenta maior probabilidade de emissão espontânea, quando comparada com as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Além disso, essa transição é favorecida pelo aumento da concentração de TiO_2 em detrimento às demais analisadas:

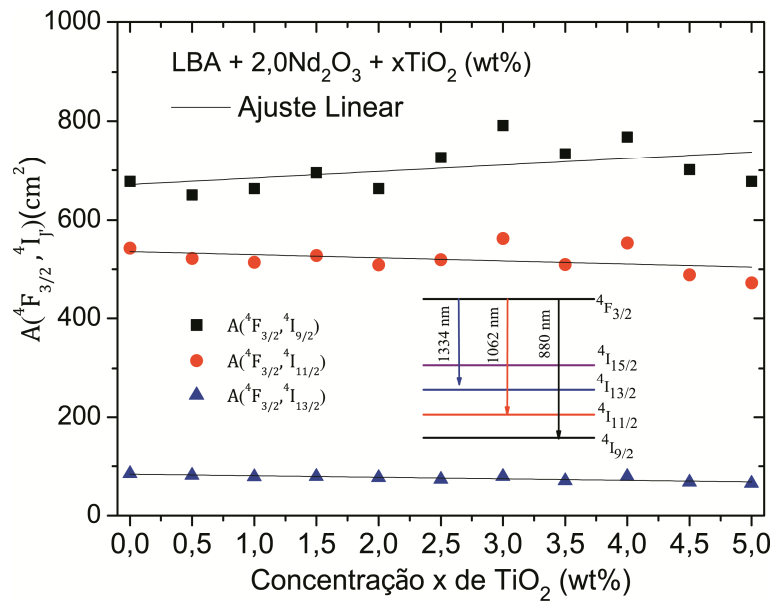
$${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} > {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2} > {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}.$$


Figura IV.24 Taxas de transição radiativas (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2,11/2,13/2}$) em função da concentração de TiO_2 .

Apesar de não ter sido observado aumento significativo do tempo de vida, foi observado variação significativa da qualidade espectroscópica.

Segundo a literatura (DEVI e JAYASANKAR, 1995), esse parâmetro é essencial na aplicação laser (Fig. IV.25). Esse parâmetro aumentou constantemente de 1,8 para 2,5, o que pode indicar que a dopagem com TiO_2 elevou a qualidade espectroscópica da matriz LBA dopada com Nd_2O_3 . É importante lembrar que a emissão do nível $^4F_{3/2}$ pode ser completamente caracterizada pela razão dos parâmetros de intensidade Ω_4 e Ω_6 . No caso do íon Nd^{3+} isso é devido ao valor zero dos elementos da matriz reduzida $\langle ^4F_{3/2} \| U^2 \| ^4I_J \rangle$. Para propósito de comparação os valores de χ obtidos para matriz LBA são similares a outros valores obtidos em outras matrizes vítreas (AP-IV), sugerindo a possibilidade de aplicação em sistemas lasers.

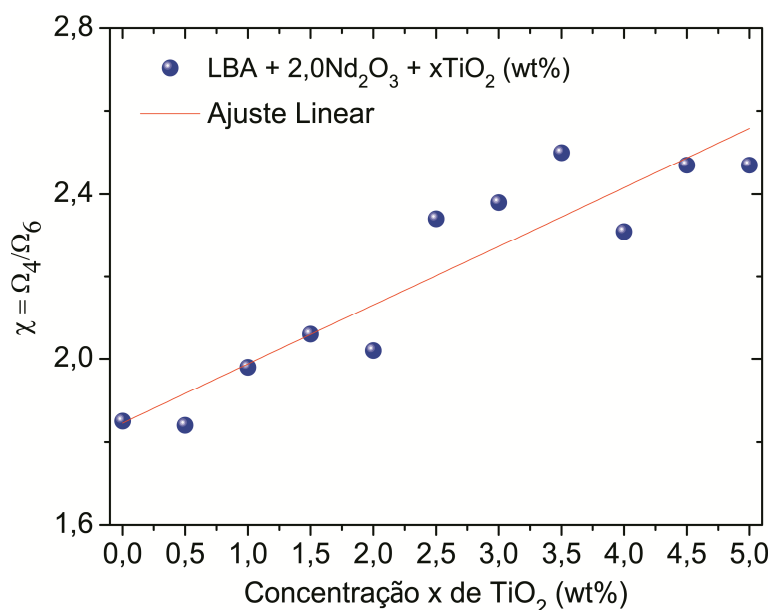


Figura IV.25. Qualidade espectroscópica em função da concentração de TiO_2 . A reta consiste em um ajuste linear.

Segundo o modelo de STOKOWSKI et al., (1993) a presença de ligações OH e a alta energia de fônon do meio hospedeiro podem ser consideradas as mais importantes fontes de “quenching” (DESIRENA et al.,

2006; YANG et al., 2004, XU et al., 2003). Na Figura IV.26 pode se observar que a máxima energia de fônon para matriz LBA foi de 1462 cm^{-1} . Enquanto que a diferença de energia para a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ foi de 7446 cm^{-1} . Assim, essa transição, bem como as demais, pode ocorrer via processo tipo decaimento multifônon. Além disso, a adição de TiO_2 favoreceu o surgimento de duas bandas Raman adicionais em 855 e em 274 cm^{-1} . Ambas podem ser atribuídas a ligações Ti-O e à unidades estruturais BO_4^- formadas devido a dopagem com titânio, respectivamente (MANIU et al., 1999; BURNS et al., 2006; SINDHU et al., 2005). Isso reduziria o tempo de vida e, por conseguinte, a eficiência quântica. Contudo, a adição de TiO_2 reduziu a presença de ligações OH, como mostra a Figura IV.27. Logo, esse dois efeitos (surgimento de modos vibracionais adicionais/redução de ligações OH) contrapõem-se fazendo com que a eficiência quântica fique praticamente constante.

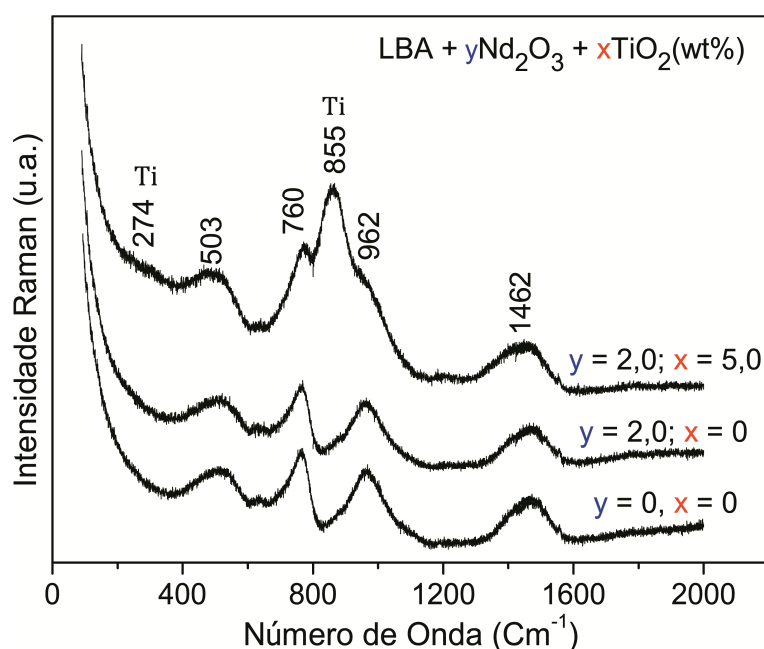


Figura IV.26. Espectros Raman da matriz vítrea LBA não dopada e dopada com 5,0wt% de TiO_2 e/ou 2,0wt% de Nd_2O_3

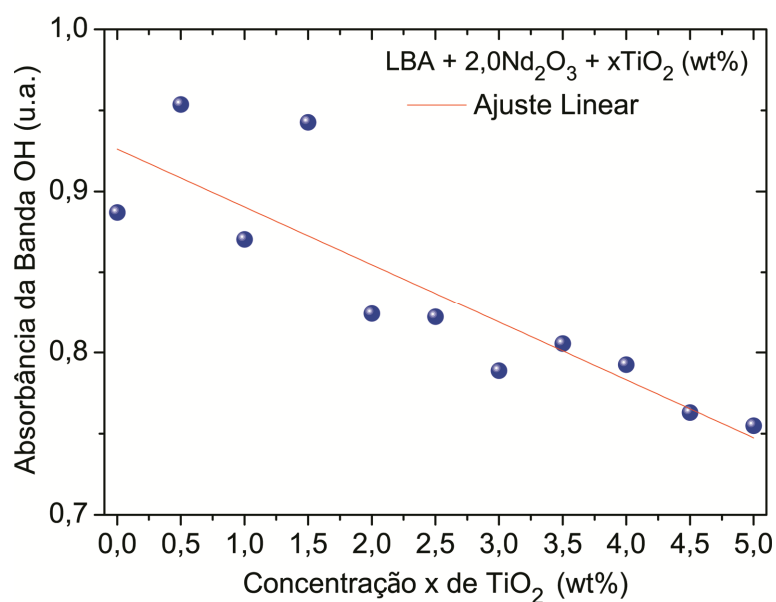


Figura IV.27. Influência da concentração de TiO₂ na intensidade da banda de absorção OH.

Segundo a literatura (SERQUEIRA, 2004), a relaxação cruzada aumenta em função do aumento da concentração de íons de terra rara por cm³. Esse pode ser um dos processos responsáveis por perda da eficiência quântica (Fig. IV.28). No entanto, esse trabalho tratou de estudar a concentração fixa de Nd₂O₃ (2wt%) e, portanto, a relaxação cruzada permanece constante.

Existem várias possibilidades de obter variações do campo cristalino em materiais vítreos como, por exemplo, via tratamentos térmicos e cristalização. Contudo, nessa seção, foram apresentados e discutidos resultados obtidos com a utilização de um íon formador/modificador de rede, o titânio, como agente transformador do campo. Diante dos parâmetros obtidos, tomando como base os resultados encontrados na literatura, a matriz LBA co-dopada com Nd³⁺ e TiO₂ mostrou-se favorável ao desenvolvimento de dispositivos fotônicos.

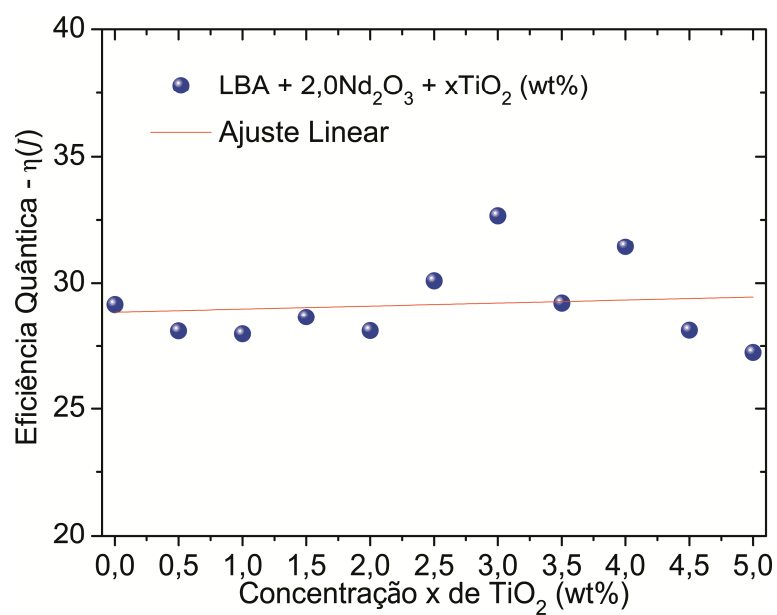


Figura IV.28 Comportamento da eficiência quântica em função da concentração de TiO_2 . Conforme explicado no texto, a eficiência quântica mostrou-se praticamente constante com a adição de titania.

CAPÍTULO V

V.1. CONCLUSÕES GERAIS

A matriz vítrea LBA, com composição nominal $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%), na ausência de dopantes intencionais e dopada com TiO_2 e/ou Nd_2O_3 , foi sintetizada pelo tradicional método de fusão. Suas temperaturas características T_g , T_x , T_{C1} , T_{C2} , T_{m1} e T_{m2} foram observadas e investigadas.

A cinética de cristalização da matriz LBA, não dopada, foi acompanhada por Análise Térmica Diferencial (DTA), Difração de Raios-X (DRX) e por Microscopia de Força Atômica (AFM). A matriz LBA apresentou, preferencialmente, cristalização de superfície, com altas taxas de nucleação e crescimento de cristais, quando comparada a outras matrizes vítreas, por exemplo, matrizes silicato. As fases cristalinas obtidas na matriz LBA são extremamente dependentes das condições de tratamentos térmicos. Para tratamento em T_x observaram-se as fases LiBO_2 e $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$, enquanto que para tratamentos em T_{C1} e T_{C2} observaram-se as fases LiBO_2 e LiAlO_2 .

A dopagem com TiO_2 modificou o ambiente químico da matriz LBA e isso deslocou o segundo pico de cristalização, T_{C2} , para menores temperaturas até sobrepor-se ao primeiro pico, T_{C1} . Por algum mecanismo, não identificado nesse trabalho, a dopagem com TiO_2 diminuiu a energia de ativação do segundo pico de cristalização. O Titânio atuou como modificador de rede e como agente nucleante quando inserido na matriz LBA. Além disso, induziu a formação de uma fase cristalina adicional LiTiO_2 , evidenciada pela técnica de DRX.

A matriz LBA dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 foi analisada à luz da teoria de Judd-Ofelt. De uma análise integrada dos parâmetros de intensidade Ω_λ com as medidas de DTA e de densidade, pode-se concluir que óxido de Nd_2O_3 atuou como formador de rede, aumentando o grau de amorfização, reduzindo a habilidade de cristalizar e aumentando a rigidez do material. As propriedades radiativas foram investigadas. A eficiência quântica diminuiu com o aumento da concentração de Nd^{3+} . Esse é um comportamento típico e está associado principalmente à relaxação cruzada e a transições não radiativas como processos de decaimento multifônons. Contudo, os resultados são promissores para baixas concentrações de Nd_2O_3 .

A matriz LBA co-dopada com concentrações crescente de TiO_2 e com concentração constante Nd_2O_3 foi sintetizada e investigada. Observou-se que, nesse caso, a relaxação cruzada permaneceu constante, uma vez que ela mostrou-se dependente da distância entre os íons TR^{3+} . Como esperado, a adição de Ti modificou o ambiente químico e isso implicou na variação dos parâmetros espectroscópicos. Apesar de não ter sido observado um aumento significativo do tempo de vida do estado $^4F_{3/2}$, foi observada variação significativa de qualidade espectroscópica. É importante ressaltar a redução da intensidade de banda de absorção OH devido à dopagem com Ti. Essa é uma importante fonte de supressão da luminescência (*quenching*).

Por fim, esperamos que esses resultados possam incentivar novas pesquisas sobre essa matriz vítrea com o uso de outras técnicas.

V. 2. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Investigar a dependência de cinética de cristalização da matriz LBA, sem dopagem, com tratamentos térmicos em T_{C1} e T_{C2} ;
- Estudar a cinética de cristalização (nucleação e crescimento de cristais) da matriz LBA pelo método Isotérmico;
- Submeter a matriz LBA dopada com Nd^{3+} a tratamentos térmicos e investigar a influência da variação do campo cristalino, devido à cristalização, nas propriedades ópticas dos íons TR^{3+} em função do campo cristalino;
- Investigar detalhadamente as fases cristalinas formadas;
- Investigar o mecanismo de redução da energia de ativação do segundo pico de cristalização T_{C2} devido à co-dopagem com TiO_2 .

REFERÊNCIAS:

(AVRAMI,1939) AVRAMI M., *"Kinetics of Phase Change. I General Theory"*, The Journal of Chemical Physics, 7 (1939) 1103

(AVRAMI,1940) AVRAMI M., *"Kinetics of Phase Change. II Transformation Time Relations for Random Distribution of Nuclei"*, The Journal of Chemical Physics, 8 (1940) 212

(AVRAMI,1941) AVRAMI M., *"Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III"*, The Journal of Chemical Physics, 9 (1941) 177

(Als-NIELSEN e McMORROW,2011) Als-NIELSEN J., McMORROW D., *"Elements of Modern X-ray Physics"*, John Wiley & Sons, New York, (2011) (Livro)

(AUGIS e BENNETT,1978) J. A. AUGIS, J. E. BENNETT, *"Calculation of The Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of The Kissinger Method"* Journal of Thermal Analysis 13 (1978) 283

(ABDELHADY et al., 2005) ABDELHADY, H. G.; ALLEN, S.; EBBENS, S. J.; MADDEN, C.; PATEL, N.; ROBERTS, C. J.; ZHANG, J. X. *"Towards Nanoscale Metrology for Biomolecular Imaging by Atomic Force Microscopy"* Nanotechnology, 16 (2005) 966

(ATKINS,1999) ATKINS P. W., *"Físico-Química"*, Editora LTC, Rio de Janeiro, 1999 (livro)

(ADACHI,1980) ADACHI, G. *"Rare Earths-Their Properties and Applications"*, 1 (1980) 173

(ARUNKUMAR et al.,2013) ARUNKUMAR S., KRISHNAIAH V. K., MARIMUTHU K., “*Structural and Luminescence Behavior of Lead Fluoroborate Glasses Containing Eu³⁺ Ions*”, Physica B, 416 (2013) 88

(BASSETT, H. et al,1960) BASSETT H., SILVERMAN A., JENSEN K. A., CHEESMAN G. H., BÉRNARD J., BJERRUM N., BUCHNER E. H., FEITKECHT W., MALATESTA L., OLANDER A., REMY H., “*Nomenclature of Inorganic Chemistry*”, Journal of the American Chemical Society 82 (1960) 5523

(BANSAL et al.,1983) BANSAL N. P., DOREMUS R. H., BRUCE A. J., MOYANIHAN C. T., “*Kinetics of Crystallization of ZRF₄-BAF₂-LAF₃ Glass By Differential Scanning Calorimetry*”, Journal of The American Society, 66 (1983) 233

(BROW e TALLANT, 1997) BROW K. R., TALLANT R. D., “*Polyhedral Arrangements in Lanthanum Aluminoborate Glasses*”, Journal of American Ceramic Society, 80 (1997) 1239

(BURNS et al.,2006) BURNS A. E., WINSLOW D. W., CLARIDA W. J., AFFATIGATO M., FELLER S. A., BROW R. K., “*Structure of Binary Neodymium Borate Glasses By Infrared Spectroscopy*” Journal of Non-Crystalline Solids, 352 (2006) 2364

(BERTAUT et. al.,1965) E. F. BERTAUT, A. DELAPALME, G. BASSI, A. DURIF-VARAMBON, J. C. JOUBERT, “*Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie*” 88 (1965) 103

(CHRYSSIKOS et al.,1990) CHRYSSIKOS G. D., KAMITSOS E. I., PATSIS A. P., BITSIS M. S., KARAKASSIDES M. A., “*The Devitrification of Lithium Metaborate: Polymorphism and Glass Formation*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 126 (1990) 42

(CAVA et al.,1984) J. R. CAVA, D. W. MURPHY, S. M. ZAHURAK., “*The Crystal Structure of the Lithium-Inserted Metal Oxides $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ Anatase, LiTi_2O_4 Spinel, and $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$* ” Journal of Solid State Chemistry, 53 (1984) 64

(CHRYSSIKOS et al.,1997) CHRYSSIKOS G. D., BITSIS M. S., KAPOUTSIS J. A., KAMITSOS E. I., “*Vibrational Investigation of Lithium Metaborate-Metaaluminate Glasses and Crystals*” Journal of Non-Crystalline Solids, 217 (1997) 278

(CARNALL et al.,1968) W. T., FIELDS P. R., RAJNAK K., “*Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+}* ”, The journal of Chemical Physics, 49 (1968) 4424

(CULLITY,1978) CULLITY B. D., “*Elements of X-ray Diffraction*”, Addison Wesley Publishing Company, (1978) (Livro).

(DANTAS et al.,2010) DANTAS N. O., SERQUEIRA E. O., CARMO A. P., BELL M. J. V., ANJOS V., MARQUES G. E., “*Energy Transfer Between CdS Nanocrystals and Neodymium Ions Embedded in Vitreous Substrates*” Optics Letters, 35 (2010) 1329

(DANTAS et al.,2011). DANTAS N. O., SERQUEIRA E. O., BELL M. J. V., ANJOS V., CARVALHO E. A., LOURENÇO S. A., PERREIRA-DA-SILVA M. A., “*Influence of Crystal Field Potential On The Spectroscopic Parameters of SiO_2 . B_2O_3 . PbO Glass Doped With Nd_2O_3* ”, Journal of Luminescence, 131 (2011) 1029

(DANTAS,1993) DANTAS, N. O., “*Propriedades Ópticas e Termoluminescentes do CaF_2 -Natural Sob Irradiação Intensa*”, (1993) (Tese)

(DANTAS et al., 2012) DANTAS N. O., SILVA A. S., SILVA A. C. A., NETO E. S. F., “*Atomic and Magnetic Force Microscopy of Semiconductor and Semimagnetic Nanocrystals Grown in Colloidal Solutions and Glass Matrices*”,

in: Optical Imaging: Technology, Methods and Applications (Eds. Akira Tanaka and Botan Nakamura) (2012) 109 (Cap. de Livro)

(DIGONNET,1993) DIGONNET M. J., “*Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*”, Dekker, New York, (1993) (Livro)

(DAI et al.,2004) DAI X. S., ZHANG J. J., LI S. G., YANG J. H., XU S. Q., WANG G. N., HU L. L., “*1.3 μm emission from Nd^{3+} -doped tellurite glass fiber*” Journal of Materials Science & Technology 20 (2004) 671

(DESIRENA et al.,2006) DESIRENA H., De La ROSA E., DÍAZ-TORRES L. A., KUMAR G. A., “Concentration effect of Er^{3+} ion on the spectroscopic properties of Er^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped phosphate glasses” Optical Materials 28 (2006) 560

(DEVI e JAYASANKAR,1995) [12] A. R. DEVI, C. K. JAYASANKAR, “*Optical Properties of Nd^{3+} Ions in Lithium Borate Glasses*”, Materials Chemistry and Physics, 42 (1995) 106

(DONALD et al.,1994) I. W. DONALD, B. L. METCALFE, D. J. BRADLEY, M. J. .C. HILL, J. L. McGRATH, A. D. BYE, “*The preparation and properties of some lithium borate glasses*”, Journal of Materials Science, 29 (1994) 6379

(EATON e WEST,2010) EATON, P.; WEST, P. “*Atomic Force Microscopy*”, Oxford University Press Inc.: New York, NY, 2010 (livro)

(EISBERG e RESNICK,1974) R. EISBERG, R. RESNICK, “*Quantum physics of atoms molecules, solids, nuclei and particles*”, Wiley, New York (1974) (livro)

(FOKIN et al.,2006) V. M. FOKIN, E. D. ZANOTTO, N. S. YURITSYN, J. W. P. SCHMELZER “*Homogeneous Crystal Nucleation in Silicate Glasses: A 40 Years Perspective*” Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 2681

(FOKIN et al.,2005) V. M. FOKIN, M. L. F. NASCIMENTO, E. D. ZANOTTO, “Correlation Between Maximum Crystal Growth Rate and Glass Transition Temperature of Silicate Glasses” Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 789

(FERREIRA et al.,2010) E. B. FERREIRA, M. L. LIMA, E. D. ZANOTTO, “DSC Method for Determining the Liquidus Temperature of Glass-Forming Systems” Journal of the American Ceramic Society 93 (2010) 3757

(FOKIN et al.,2010) V. M. FOKIN, A. A. CABRAL, R. M. C. V. REIS, M. L. F. NASCIMENTO, E. D. ZANOTTO “Critical Assessment of DTA-DSC Methods For the Study of Nucleation Kinetics in Glasses” Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 358

(GONÇALVES et al.,2008) GONÇALVES R. R., GUIMARÃES J. J., FERRARI J. L., MAIA L. J. Q., RIBEIRO S. J. L., “Active Planar Waveguides Based On Sol-Gel Er^{3+} -Doped SiO_2 - ZrO_2 for Photonic Applications: Morphological, Structural and Optical Properties” Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 4846

(GASIOROWICZ,1979) GASIOROWICZ S., “Física Quântica”, Rio de Janeiro, 1979 (livro)

(GOLDSCHMIDT,1926) GOLDSCHMIDT V. M., Skrifter Norske Videnskaps Akad. (Oslo), I. Math. naturwiss Kl, 7 (1926) 156

(HENDERSON,1979) D. W. HENDERSON, “Experimental-Analysis of Nonisothermal Transformations Involving Nucleation and Growth” Journal of Thermal Analysis, 15 (1979) 325

(HSI e WANG,1998) C. S. HSI, M. C. WANG, “Crystallization Kinetics and Phase Transformation of Li_2O - Fe_2O_3 - MnO_2 - CaO - P_2O_5 - SiO_2 Glass” Journal Materials Research 13 (1998) 2655

(HE et al.,2002a) HE M., CHEN X. L., HU B. Q., ZHOU T., XU Y. P., XU T. “*The ternary system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$: Compounds and phase relations*”, Journal of Solid State Chemistry, 165 (2002) 187

(HE et al.,2002b) M. HE, X. CHEN, V. GRAMLICH, C. BAERLOCHER, T. ZHOU, B. Q. HU, “*Synthesis, Structure, and Thermal Stability of $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$* ” Journal of Solid State Chemistry, 163 (2002) 369

(INOUE et al.,2003) INOUE H., SOGA K., MAKISHIMA A., “*The effects of crystal-fields on the optical properties of Pr:ZBLAN glass*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 325 (2003) 282

(JOHNSON e MEHL,1939) JOHNSON W. A., MEHL R. F., “*Reaction kinetics in process of nucleation and growth*”, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng., 135 (1939) 416

(JUDD,1962) JUDD B. R., “*Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*”, Physical Review, 127 (1962) 750

(JEREZ et al.,2004) JEREZ V. A., ARAÚJO C. B., MESSADDEQ Y., “*Dynamics of Energy Transfer and Frequency Upconversion in Tm^{3+} doped Fluoroindate glass*” Journal of Applied Physics 96 (2004) 2530

(JORGENSEN e REISFELD,1983) JORGENSEN, C. K., REISFELD, R., “*Judd-Ofelt Parameters and Chemical Bonding*” Journal of the Less-Common Metals 93 (1983) 107

(KOUDELKA et al.,2003) L. KOUDELKA, P. MOSNER, M. ZEYER, C. JAGER, “*Lead borophosphate glasses doped with titanium dioxide*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 326 (2003) 72

(KERR E KULP,1948) P. F. KERR, J. L. KULP. “*Multiple Differential Thermal Analysis*” The American Mineralogist 33 (1948) 387

(KISSINGER,1956) KISSINGER H. E., “*Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis*”, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 57 (1956) 217

(KISSINGER,1957) KISSINGER H. E., “*Reaction kinetics in differential thermal analysis*”, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 29 (1957) 1702

(KRAUSE et al.,1970) KRAUSE J. T., KURKJAN, C. R., PINNOW, D. A., SIGETY, E. A. “*Low Acoustic Loss Chalcogenide Glasses - A New Category of Materials for Acoustic and Acoustooptic Applications*” Applied Physics Letters 17 (1970) 367

(KOLMOGOROV,1937) KOLMOGOROV A. N., “*On the Statistical Theory of Crystallization of Metals*”, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Mat., 3 (1937) 355

(KONIJNENDIJK e STEVELS,1975) KONIJNENDIJK W. L., STEVELS J. M., “*The Structure of Borate Glasses Studied by Raman Scattering*” Journal of Non-Crystalline Solids, 18 (1975) 307

(KIRFEL et al.,1983) A. KIRFEL, G. WILL, R. F. STEWART, “*The Chemical Bonding In Lithium Metaborate, LiBO_2 -Charge Densities and Electrostatic Properties*” Acta Crystallographica B, 39 (1983) 175

(KITTEL,1978) KITTEL C., “*Introdução à Física do Estado Sólido*”. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978 (Livro).

(LAHOZ et al.,2005) LAHOZ, F., MARTIN, I. R., RODRÍGUES, U. R., IPARRAGUIRRE, I., AZKARGORTA, J., MENDIOROZ, A., BALDA, R.,

FERNANDEZ, J., LAVIN, V., “*Rare Earths in Nanocrystalline Glass-Ceramics*” Optical Materials 27 (2005) 1762

(LUCAS,1986) LUCAS J., “*Halide Glasses For IR Fiber Optics: The First Ten Years*”, Adv. Res. Workshop, Vilamoura, Portugal, (1986) (Livro)

(LEVINE,1991) LEVINE, I. N. “*Quantum Chemistry*” New Jersey: Prentice-Hall, (1991)(Livro)

(LEE e HSU,1999) LEE J. S., HSU C. K., “*The Devitrification Behavior of Calcium Phosphate Glass with TiO₂ Addition*” Thermochimica Acta, 333 (1999) 115

(LEE et al,1999) LEE S. W., SHIM K. B., AUH K. H., KNOTT P., “*Activation energy of crystal growth in PbTiO₃ glass using differential thermal analysis*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 248 (1999) 127

(LIU et al.,2003) LIU Z., QI C., DAI S., JIANG Y., HU L., “*Spectra and Laser Properties of Er³⁺, Yb³⁺: Phosphate Glasses*” Optical Materials 21 (2003) 789

(MOON e SCHAAFSMA,2000) MOON J. A., SCHAAFSMA D.T., “*Chalcogenide Fibers: An Overview of Selected Applications*” Fiber Integrated Optics 19 (2000) 201

(MATUSITA e SAKKA,1980) MATUSITA K., SAKKA S., “*Kinetic Study on Crystallization of Glass by Differential Thermal Analysis - Criterion on Application of Kissinger Plot*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 38 (1980) 741

(MATUSITA et al,1984) MATUSITA K., KOMATSU T., YOKOTA R., “*Kinetics of no-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials*”, Journal of Materials Science, 19 (1984) 295

(MAIMAN,1960) MAIMAN T. H., *“Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby”*, Physical Review Letters, 4 (1960) 564

(MARGEAT et al.,1998) MARGEAT, E.; Le GRIMELLEC, C.; ROYER,C. A., *“Visualization of trp Repressor And its Complexes with DNA by Atomic Force Microscopy”* Biophysical Journal 75 (1998) 2712

(MAREZIO e REMEIKA,1966) M. MAREZIO, J. P. REMEIKA, *“Polymorphism of LiMO_2 Compounds and High-Pressure Single-Crystal Synthesis of LiBO_2 ”* Journal of Chemical Physics, 44 (1966) 3348

(MAREZIO,1965) M. MAREZIO, *“Crystal Structure and Anomalous Dispersion of Gamma- LiAlO_2 ”* Acta Crystallographica, 19 (1965) 396

(MANIU et al.,1999) MANIU D., ARDELEAN I., ILIESCU T., CINTA S., NAGEL V., KIEFER W., *“Raman Spectroscopic Investigation on Oxide Glass System $(1-x)[3\text{B}(2)\text{O}(3) \text{ Center dot } \text{K}_2\text{O}] \text{ Center Dot } x\text{TiO}(2)$ ”* Journal of Molecular Structure 481 (1999) 657

(MINISCALCO, 1993) MINISCALCO, W. J.: *“Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses – in Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers”*, Dionet, M. J. F., Ed Marced Dekker (1993)

(NASCIMENTO e DANTAS,2007) M. L. F. NASCIMENTO, N. O. DANTAS, *“Assessment of Glass-Forming Ability and the Effect of La_2O_3 on Crystallization Mechanism of Barium-Lead-Zinc Phosphate Glasses”* Materials Letters 61 (2007) 912

(NASCIMENTO,2004) NASCIMENTO M. L. F., *“Problemas Correntes Sobre Nucleação, Crescimento de Cristais e Difusão em Vidros”*, UFSCAR, (2004) (Tese)

(NETO,2013) NETO E. S. F., Tese: “*Estudo de Pontos Quânticos Semicondutores e Semimagnéticos*” – Universidade Federal de Uberlândia UFU – Instituto de Física (2013) (Tese)

(OSORIO et al.,2009) OSORIO E., GUTERREZ O. D., PAUCAR C. G., HADAD C. Z., “*Thermoluminescence glow curves analysis of pure and CeO₂-doped Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics*”, Journal of Luminescence, 129 (2009) 657

(OFELT,1962) OFELT G. S., “*Intensities of crystal spectra of Rare Earth ions*”, The Journal of Chemical Physics, 37 (1962) 511

(OHASHI et al.,2005) M. OHASHI, H. OGAWA, A. KAN, E. TANAKA, “*Microwave Dielectric Properties of Low-Temperature Sintered Li₃AlB₂O₆ Ceramic*” Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 2877

(OSIPOV e OSIPOVA,2013) OSIPOV A. A., OSIPOVA M. L., Raman Scattering Study of Barium Borate Glasses and Melts, Journal of Physics and Chemistry of Solids 74 (2013) 971

(OOMEN e DONGEN,1989) OOMEN E. W. J. L., DONGEN V. A. M. A., “*Europium (III) In Oxide Glasses-Dependence of the Emission-Spectrum upon Glass Composition*” Journal of Non-Crystalline Solids, 111(1989) 205

(PARTLOW e MOOS,1967) PARTLOW, W. D., MOOS, H. W., “*Multiphonon Relaxation in LaCl₃:Nd³⁺*”, Physical Review, 157 (1967) 252

(POLOSAN e SECU,2010) POLOSAN S., SECU M., “*X-ray excited luminescence and photoluminescence of Bi₄(GeO₄)₃ glass-ceramics, Radiation Measurements*”, 45 (2010) 409

(PAUL e DOUGLAS,1965) A. PAUL, R. W. DOUGLAS, “*Cerous-ceric equilibrium in binary alkali borate and alkali silicate glasses*” Physics and Chemistry of Glasses, 1965 vol.6 p.212.

(PEDERSEN et al.,2001) A. S. PEDERSEN, N. PRYDS, S. LINDEROTH, P. H. LARSEN, J. KJØLLER, “*The Determination of Dynamic and Equilibrium Solid/Liquid Transformation data for Sn-Pb Using DSC* ” Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 64 (2001) 887

(PRASAD e VARMA,2005) N. S. PRASAD, K. B. R. VARMA, “*Crystallization Kinetics of the $\text{LiBO}_2\text{-Nb(2)O(5)}$ Glass Using Differential Thermal Analysis*” Journal of the American Ceramic Society, 88 (2005) 357

(PENG et al.,2004) PENG B., QIU X. M., JIANG L., FAN Z. C., HUANG W., “*High-quantum-efficiency Erbium-doped Optical Fiber and the Effective Deactivator*” Applied Physics Letters 85 (2004) 1910

(POULAIN e LUCAS,1975) POULAIN M., LUCAS, J., “*Fluorated Glass From Zirconium Tetrafluoride Optical Properties of a Doped Glass In Nd^{3+}* ” Materials Research Bulletin, 10 (1975) 243

(RISEBERG et al.,1967) RISEBERG, L. A., GRANDRUD, W. B., MOOS, H. W., “*Multiphonon Relaxation of Near-Infrared Excited States of $\text{LaCl}_3\text{:Dy}^{3+}$* ”, Physics Review, 159 (1967) 262

(RISEBERG e JORGENSEN,1984) RISEBERG, L. A., JORGENSEN, C. K., in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, ed K. A. Gschneidner and L. Eyring, North Holland, Amsterdam, (1984) (Livro)

(RAYLEIGH,1871) RAYLEIGH L., “*On the scattering of light by small particles*”, Philosophical Magazine, 41 (1871) 447

(RAMAN et al.,1928) RAMAN C. V., KRISHNAN K. S., A New Type of Secondary Radiation, 121, (1928) 501

(REDDY et al.,2007) M. S. REDDY, G. N. RAJU, G. NAGARJUNA, N. VEERAAIAH, “*Structural influence of Aluminium, Gallium and Indium Metal Oxides by Means of Dielectric and Spectroscopic Properties of CaO-Sb₂O₃-B₂O₃ Glass System*”, Journal Alloys and Compounds, 438 (2007) 41

(REDDY et al.,2005) P. V. REDDY, C. L. KANTH, V. P. KUMAR, N. VEERAAIAH, P. KISTAAIAH, “*Optical and thermoluminescence properties of R₂O-RF-B₂O₃ glass systems doped with MnO*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 351 (2005) 3752

(RAO et al.,2004) RAO R. B., RAO D. K., VEERAAIAH N., “*The Role of Titanium Ions on Structural, Dielectric and Optical Properties of Li₂O-MgO-B₂O₃ Glass System*” Materials Chemistry and Physics, 87 (2004) 357

(RODELLA, 2001) RODELLA C. B., “*Preparação e Caracterização de Catalisadores de V₂O₅ Suportados em TiO₂*”. Universidade de São Paulo - Campus de São Carlos, São Carlos, (2001) (tese).

(SANGHERA e AGGARWAL,1999) SANGHERA J. S., AGGARWAL I. D., “*Active and Passive Chalcogenide Glass Optical Fibers for IR Applications: A Review*” J. Non-Cryst. Solids 256 (1999) 6

(SERQUEIRA et al.,2006) SERQUEIRA E. O., DANTAS N. O., MONTE A. F. G., BELL M. J. V., “*Judd Ofelt Calculation of Quantum Efficiencies and Branching Ratios of Nd³⁺ Doped Glasses*” Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 3628

(SERQUEIRA,2004) SERQUEIRA E. O., “*Caracterização e Estudo das Propriedades Ópticas de Íons de Neodímio em uma Matriz Vítreia SNPZ*”, Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Física, LNMIS - Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores, Uberlândia (2005) (dissertação)

(SHINN et al.,1983) SHINN, M. D., SIBLEY, W. A., DREXHAGE, M. G., BROWN, R. N. “*Optical Transitions of Er^{3+} Ions in Fluorozirconate Glass*”, Journal Physical Review B, 27 (1983) 6635.

(SCHERRER,1918) SCHERRER P., “*Bestimmung der grosse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels rontgenstrahlen*”, Nachrichten von der Gesellschaft de Wissenschaften zu Göttingen, 26 (1918) 98

(SAKURAI,1994) SAKURAI J. J., “*Modern Quantum Mechanics*” Addison-Wesley Publishing Company, Los Angeles, (1994) (livro)

(SOUZA,2009) SOUZA N. C. A., Dissertação: “*Caracterização das Propriedades Ópticas das Matrizes Vítreas, Borato de Chumbo, Borato de Chumbo com Titânio, Silicato de Chumbo e Silicato de Chumbo com Titânio*” Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Física, Maceió, (2009)(Dissertação)

(SOUZA et al.,2011) SOUZA N. C. A., ARAUJO M. T., JACINTO C., VERMELHO M. V. D., DANTAS N. O., “*The Role of TiO_2 in the B_2O_3 - Na_2O - PbO - Al_2O_3 Glass System*”, Journal of Solid State Chemistry, 184 (2011) 3062

(SINDHU et al.,2005) SINDHU S., SANGHI S., AGARWAL A., SONAM V. P., SETH N., “*The Role of V_2O_5 in the Modification of Structural, Optical and Electrical Properties of Vanadium Barium Borate Glasses*” Physica B, 365 (2005) 65

(STOKOWSKI et al.,1993) STOKOWSKI S. E., SAROYAN R. A., WEBER M. J., “*Nd-doped laser glass spectroscopic and physical properties*”, Lawrence Livermore National Laboratory, M-095, Rev.2, November, 1981, in: *Rare earth doped fiber lasers and amplifiers*, Edited by Michel J. F. Dignonnet, Ed. Marcel Dekker, Inc., (1993)

(TANABE et al.,1993) TANABE S., HANADA T., OHYAGI T., SOGA N., “Correlation Between ^{151}Eu Mossbauer Isomer-Shift and Judd-Ofelt Omega(6) Parameters of Nd^{3+} Ions in Phosphate and Silicate Laser Glasses” Physical Review B 48 (1993) 10591

(TANABE,1999) TANABE S., “Optical Transitions of Rare Earth Ions for Amplifiers: How the Local Structure Works in Glass” Journal of Non-Crystalline, 259 (1999) 1

(TAKEBE et al.,1994) TAKEBE H., NAGENO Y., MORINAGA K., “Effect of Network Modifier on Spontaneous Emission Probabilities of Er^{3+} In Oxide Glasses” Journal of American Ceramic Society, 77 (1994) 2132

(VARSHNEYA,1994) VARSHNEYA A. K., “Fundamentals of Inorganic Glasses”, Academic Press, Inc. (1994) (Livro)

(VALLIERES et al.,2007) VALLIERES, K.; CHEVALLIER, P.; SARRA-BOURNETT, C.; TURGEON, S.; LAROCHE, G. “AFM Imaging of Immobilized Fibronectin: Does the Surface Conjugation Scheme Affect the Protein Orientation/Conformation” Langmuir 23 (2007) 9745

(XU et al.,2003) XU S., YANG Z., DAI S., YANG J., HU L., JIANG Z., “Spectral Properties and Thermal Stability of Er^{3+} -doped Oxyfluoride Silicate Glasses for Broadband Optical Amplifier” Journal of Alloys and Compounds 361 (2003) 313

(XU et al.,1991) X. J.J. XU, C. S. RAY, D. E. DAY, “Nucleation and Crystallization of $\text{Na}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ Glass by Differential Thermal-Analysis” Journal of American Ceramic Society, 74 (1991) 909

(WANG et al.,2004) H. WANG, D. W. CHENG, D. CHEN, H ZHANG, D WU,Y GONG, “ $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$: Synthesis, Crystal Structure, and its Luminescence Property Compared With LiSrBO_3 ” Chinese Journal of Chemistry, 22 (2004) 232

(WILL et al.,1981) G. WILL, A. KIRFEL, B. JOSTEN, “*Charge-Density Distribution in LiBO₂*” Journal of the Less-Common Metals, 82 (1981) 255

(WATANABE et al.,1996) WATANABE S., CHINAGLIA E. F., NASCIMENTO M. L. F., MATSUOKA M., “*Thermoluminescence Mechanism in Li₂B₄O₇:Cu*” Radiation Protection Dosimetry 65 (1996) 79

(WEBER,1968) WEBER, M., Radiative And Multiphonon Relaxation Of Rare-Earth Ions In Y₂O₃, Journal Physycs Review 171 (1968) 283

(WATANABE et al.,1996) WATANABE S., CHINAGLIA E. F., NASCIMENTO M. L. F., MATSUOKA M., “*Thermoluminescence mechanism in Li₂B₄O₇:Cu*, Radiation Protection Dosimetry”, 65 (1996) 79

(WASEDA et al.,2011) WASEDA Y., MATSUBARA E., SHINODA K., X-Ray Diffraction Crystallography, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (2011) (Livro)

(YUE et al.,2009) YUE Y. L., YU X. J., WU H. T., CHEN X. J., “*Dielectric properties of quaternary calcium aluminoborosilicate system glasses*”, Materials Research Innovations, 13 (2009) 129

(YU et al.,2002) YU B., LIANG K. HU A., GU S., “*Influence of Different TiO₂ Content on Crystallization of CaO-MgO-P₂O₅-SiO₂ System Glasses*” Materials Letters, 56 (2002) 539

(YU et al.,2001) YU Y., YU J. H., XIONG G., LI C., XIAO F. S., “*UV Raman Spectroscopic Study on the Crystallization of Microporous Boron-Aluminum Crystalline BAC(10)*” Physical Chemistry Chemical Physics, 3 (2001) 2692

(YEROFEYEV,1946) YEROFEYEV B.V., “*Generalized equation of chemical kinetics and its applications to the solid-state reactions*”, Doklady Akademii Nauk, 52 (1946) 511

(YANG et al.,2004) YANG J., DAI S., DAI N., WEN L., HU L., JIANG Z., “Investigation on Nonradiative Decay of $I_4(13/2) \rightarrow I_4(15/2)$ Transition of Er^{3+} -Doped Oxide Glasses” Journal of Luminescence, 106 (2004) 9

(YAN et al.,1995) YAN Y., FABER A. J., WAAL H., “Luminescence Quenching by OH Groups in Highly Er-Doped Phosphate-Glasses” Journal of Non-Crystalline Solids, 181 (1995) 283

(ZARZYCKI,1991) ZARZYCKI J., “Glasses and the Vitreous State”, Cambridge University Press, New York, (1991)

(ZACHARIASEN et al.,1964) W. H. ZACHARIASEN, “Crystal Structure of Lithium Metaborate” Acta Crystallographica, 17 (1964) 749

(ZACHARIASEN,1932) ZACHARIASEN W. H., “The atomic arrangement in glass”, Journal of the American Chemical Society, 54 (1932) 384

(ZONETTI,1999) ZONETTI L. F. C., “Espectroscopia Óptica de Vidros Dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} ”, (1999) (Dissertação)

(ZIMAN,1972) ZIMAN J. M., “Principles of Theory of Solids”, Cambridge University Press, New York, 1972 (Livro).

(ZANOTTO,1993) ZANOTTO E. D., “Experimental studies of surface nucleation and crystallization of glasses”, Ceramic Transactions, 30 (1993) 65

APÊNDICE

AP-I. ÍONS TERRAS RARA

A comissão de nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC denomina de Terra Rara (TR) todos os elementos que possuem número atômico de 57-71 (série dos lantanídeos), além do Escândio ($Z = 21$) e do Ítrio ($Z = 39$), somando um total de 17 elementos (BASSET et al., 1960).

A configuração eletrônica dos elementos TR baseia-se na configuração do Xenônio $[\text{Xe}]4f^n5s^2$ e $[\text{Xe}] 4f^n5d^1s^2$ com n variando de 1 a 14. Sendo que todos podem ser observados no estado trivalente TR^{3+} , formando óxidos do tipo TR_2O_3 (JUDD, 1962). Alguns lantanídeos como o Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{4+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} podem apresentar os estados de oxidação 2+ e 4+, contudo estes estados são menos estáveis comparados aos trivalentes. Os íons TR que não apresentam elétron na camada 4f ou que apresentam a camada 4f completa (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+}) não possuem níveis de energia eletrônicos que possam induzir os processos de excitação e de emissão de fótons. Por outro lado, os íons TR^{3+} possuem orbitais 4f parcialmente preenchidos e assim apresentam níveis de energia característicos de cada um dos íons TR^{3+} , exibindo vários picos de absorção ou de emissão na região do UV-Vis e infravermelho (ADACHI, 1980). Muitos desses íons são utilizados como dopantes em matrizes vítreas, como por exemplo, Nd^{3+} embebidos nas matrizes SNAB e SBP (DANTAS et al., 2011a; DANTAS et al., 2011b).

Para discutir transições eletrônicas em TR é necessário introduzir o conceito de “*Símbolo de Termo*”. Isso é uma representação adotada para

especificar os níveis de energia 4f dos elementos terras raras. Veja o seguinte símbolo termo:

$$^{(2S+1)}L_J, \quad (\text{AP. 1})$$

onde L é o número quântico que indica a soma vetorial do momento angular orbital do estado eletrônico e, analogamente, S representa a soma vetorial do momento angular do spin do estado e J representa o momento angular total do estado eletrônico.

Convencionou-se atribuir uma letra para identificar L . Similarmente às subcamadas s, p, d, f , onde $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. Para L tem-se $S, P, D, F, G, H, I, K, \dots$ onde $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$. Observe que na sequência $S, P, D, F, G, H, I, K, \dots$ não é utilizado a letra J .

Utilizando como exemplo o estado fundamental do íon Nd^{3+} , tem-se:

$$^4I_{9/2} = ^{2S+1}L_J \Rightarrow S = 3/2; L = 6; J = 9/2. \quad (\text{AP. 2})$$

A [Tabela AP.1](#) apresenta as principais propriedades dos íons terra rara no estado trivalente TR^{3+} . Na última coluna desta tabela é possível observar o símbolo termo atribuído ao estado fundamental de todos os íons terras raras.

A [Figura AP.1](#) apresenta o diagrama de energia e os símbolos termos correspondente a cada nível de energia 4f do íon Nd^{3+} , sendo esses valores extraídos da literatura ([CARNALL et al., 1968](#)). É possível observar o estado fundamental analisado acima ($^4I_{9/2}$).

Tabela AP.1 Propriedades dos íons terra rara (TR³⁺)

Íon TR ³⁺	Raio Íon. (Å)	Elétrons 4f	S $\sum s$	L $\sum l$	J $\sum (L + S)$	Conf. El.	Est. Funda- mental
21Sc ³⁺	0,68		0	0	0	[Ar]3d ⁰	¹ S ₀
39Y ³⁺	0,89		0	0	0	[Kr]4d ⁰	¹ S ₀
57La ³⁺	1,03		0	0	0	[Xe]4f ⁰	¹ S ₀
58Ce ³⁺	1,03	↑	½	3	5/2	[Xe]4f ¹	² F _{5/2}
59Pr ³⁺	1,01	↑↑	1	5	4	[Xe]4f ²	³ H ₄
60Nd ³⁺	0,99	↑↑↑	3/2	6	9/2	[Xe]4f ³	⁴ I _{9/2}
61Pm ³⁺	0,98	↑↑↑↑	2	6	4	[Xe]4f ⁴	⁵ I ₄
62Sm ³⁺	0,96	↑↑↑↑↑	5/2	5	5/2	[Xe]4f ⁵	⁶ H _{5/2}
63Eu ³⁺	0,95	↑↑↑↑↑↑	3	3	0	[Xe]4f ⁶	⁷ F ₀
64Gd ³⁺	0,94	↑↑↑↑↑↑↑	7/2	0	7/2	[Xe]4f ⁷	⁸ S _{7/2}
65Tb ³⁺	0,92	↑↓↑↑↑↑↑↑	3	3	6	[Xe]4f ⁸	⁷ F ₆
66Dy ³⁺	0,91	↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑	5/2	5	15/2	[Xe]4f ⁹	⁶ H _{15/2}
67Ho ³⁺	0,89	↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑	2	6	8	[Xe]4f ¹⁰	⁵ I ₈
68Er ³⁺	0,88	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑	3/2	6	15/2	[Xe]4f ¹¹	⁴ I _{15/2}
69Tm ³⁺	0,87	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑	1	5	6	[Xe]4f ¹²	³ H ₆
70Yb ³⁺	0,86	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	½	3	7/2	[Xe]4f ¹³	² F _{7/2}
71Lu ³⁺	0,86	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	0	0	0	[Xe]4f ¹⁴	¹ S ₀

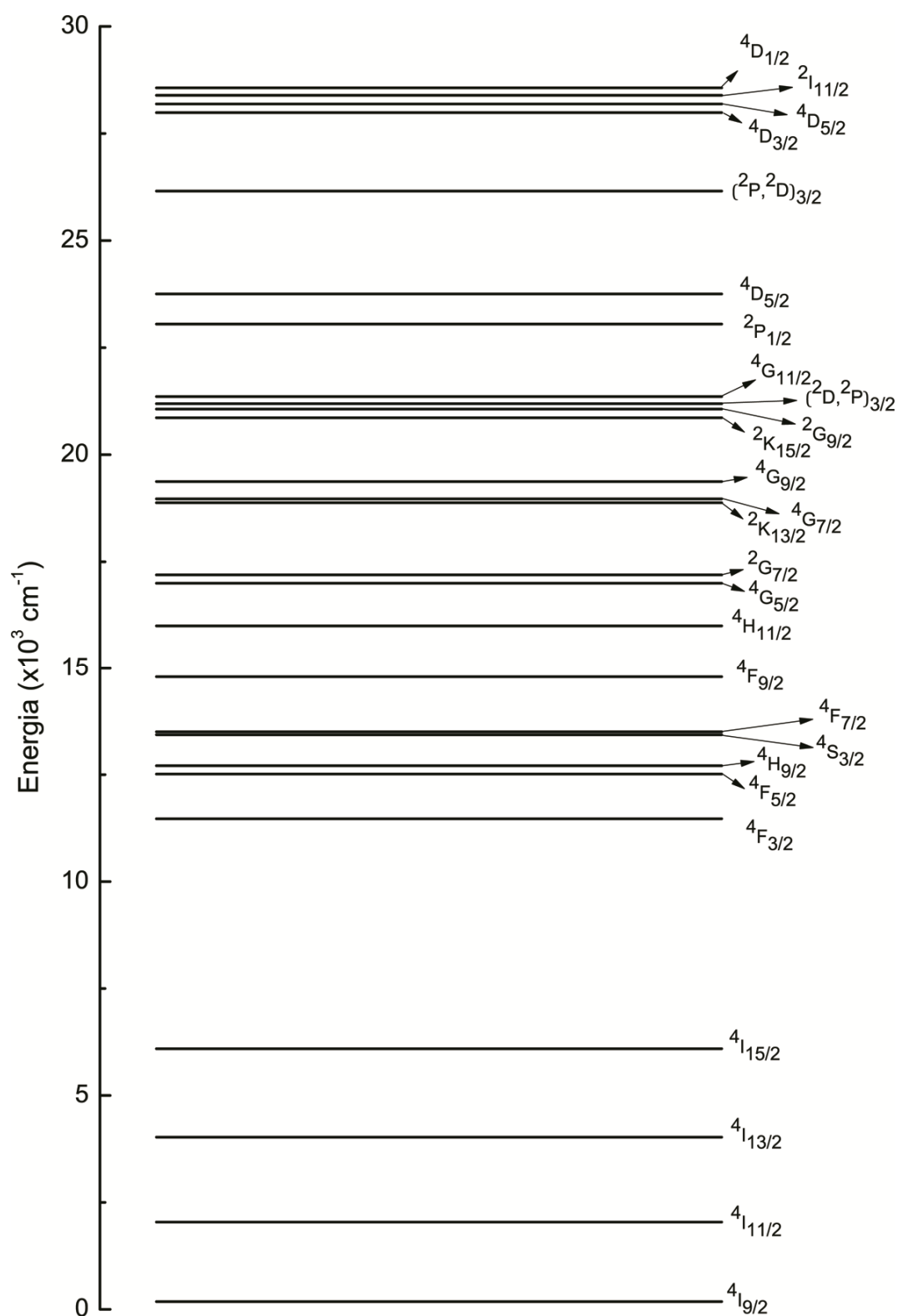


Figura AP.1. Digrama dos níveis de energia do íon de Nd^{3+} (CARNALL et al., 1968).

A grande vantagem deste diagrama é que pode ser tomado como referência para íons Nd^{3+} em quase todos os ambientes, considerando que a variação máxima dos níveis de energia em função do meio hospedeiro é da ordem de algumas centenas de cm^{-1} (lembrando que para cada íon TR existe um diagrama específico). Os elétrons da camada 4f dos íons terras raras apresentam uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Contudo é possível observar subníveis de energia devido à interação com o campo ligante (denominado “efeito Stark”).

AP-II. REGRAS DE SELEÇÃO

Os íons lantanídeos absorvem radiação em que apresentam bandas no espectro de absorção ópticas bem definidas e muito estreitas (transições f-f). De acordo com as regras de seleção para o espectro atômico de um átomo hidrogenóide, as transições f-f dos íons lantanídeos isolados são proibidas. Esta regra diz que em uma molécula centrossimétrica ou íon, as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas da troca de paridade como, por exemplo, a transição f-d (SAKURAI, 1994). Assim, por exemplo, quando a simetria do íon é removida como um campo externo antissimétrico e/ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições tornam-se permitidas.

A função de onda que descreve o átomo em uma transição é uma mistura de funções de onda associada aos dois estados, correspondentes aos dois níveis de energia E_f e E_i . Considerando estes estados finais e iniciais descritos por ψ_f e ψ_i , tem-se o elemento de matriz do momento de dipolo

elétrico entre estes estados, definido como (EISBERG e RESNICK, 1974):
(OBS.: Quando ocorre uma mistura de funções é devido a uma perturbação então deve utilizar a teoria de perturbação para determinar a probabilidade de transição):

$$P_{fi} = \left| \int \psi_f^* e r \psi_i dr \right| . \quad (\text{AP. 3})$$

Para que ocorram transições por dipolo Elétrico, a paridade da função final deve ser diferente da paridade da autofunção inicial. A paridade das funções de onda atômicas é dada pelo número quântico orbital l , através da relação $(-1)^l$ (LEVINE, 1991). Assim, se o número quântico orbital l é par, a função de onda será par, e se l for ímpar, a função será ímpar. O elemento de matriz dado na equação (AP. 1) possui paridade ímpar (SAKURAI, 1994). Se as funções de onda ψ_f e ψ_i são ambas pares ou ímpares, o integrando terá paridade ímpar e será igual a zero, ou seja, a taxa de transição P é igual a zero. Logo isso resulta em mais uma regra de seleção; transições por dipolos elétricos são proibidas quando ψ_f e ψ_i possuem mesma paridade, em outras palavras são proibidas quando $\Delta l = 0$ ou ± 2 . E são permitidas quando $\Delta l = \pm 1$, pois o elemento de matriz P_{fi} é diferente de zero.

Por outro lado, se uma transição é proibida pela emissão de radiação por um momento de dipolo elétrico, ela é permitida por um momento de dipolo magnético, porém possui probabilidade de ocorrer em até 4 ordens de magnitude menor que transições por dipolo elétrico. Assim, transições por momento de dipolo magnético são permitidas quando $\Delta l = 0, \pm 2$ e não necessitam da influência do campo cristalino (EISBERG e RESNICK, 1974).

Considerando as influências do campo cristalino e interações spin-órbita, as regras de seleção para as transições f-f por meio de dipolos elétricos passam a ser permitidas na ausência de simetria de inversão, e tem-se as seguintes regras de seleção (OFELT, 1962; JUDD, 1962):

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta J \leq 6, \text{ mas se um dos níveis é } J = 0, \text{ então } \Delta J = 2, 4, 6 \\ \Delta L \leq 6 \\ \Delta S = 0 \end{array} \right.$$

já as transições por dipolos magnéticos, tem-se as seguintes regras de seleção:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta J = 0, \pm 1, \text{ mas transições } 0 \leftrightarrow 0, \text{ são proibidas} \\ \Delta L = 0 \\ \Delta S = 0 \end{array} \right.$$

observe, como exemplo, a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ela possui:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta J = 3 \\ \Delta L = 3 \\ \Delta S = 0 \end{array} \right.$$

portanto é permitida por dipolo elétrico e proibida por dipolo magnético.

AP-III. TABELA DAS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS E DOS ELEMENTOS DA MATRIZ $U^{(\lambda)}$ PARA O ÍON Nd^{3+}

De acordo com a teoria JO, a força de oscilador de uma transição por dipolo elétrico do estado inicial $|aJ\rangle$ para um estado final $|bJ'\rangle$ pode ser expressa por:

$$f_{teo}^{DE}(J, J') = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{v_p}{(2J + 1)} \chi S_{teo}^{DE}(J, J') \quad ; \quad (\text{AP. 4})$$

$$S_{teo}^{DE}(J,J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle aJ | U^{(\lambda)} | bJ' \rangle|^2, \quad (AP.5)$$

onde h é a constante de Planck; ν_p é a frequência central do pico; $\chi = (n^2 + 2)^2 / 9n$; n é o índice de refração do meio; S_{teo}^{DE} é a intensidade de transição de linha (*line strength*); Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 são parâmetros de intensidade; e $U^{(\lambda)}$ são os elementos de matriz que conecta o estado inicial ao final, invariante com relação a matriz hospedeira e estabelecido por W. T. Carnall e colaboradores (CARNALL et al., 1968), como mostra a Tabela AP.2.

Tabela AP.2 Tabela das transições e dos elementos de matriz $U^{(\lambda)}$

$S'L'J'$	Nd ³⁺ (LaCl ₃)		Nd ³⁺ (aq.)		Nd ³⁺ (LBA)	$U(\lambda) = \langle bJ U^{(\lambda)} aJ' \rangle$		
	$E_{cal}(cm^{-1})$	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{exp}(cm^{-1})$	U(2)	U(4)	U(6)
⁴ I _{9/2}	178	146	130	146	-	-	-	-
⁴ I _{11/2}	2043	2028	2007	2028	-	0,0194	0,1073	1,1652
⁴ I _{13/2}	4029	4010	4005	4050	4060	0,0001	0,0136	0,4557
⁴ I _{15/2}	6092	6058	6080	6050	6009	0	0,0001	0,0452
⁴ F _{3/2}	11475	11438	11527	11460	11424	0	0,2293	0,0549
⁴ F _{5/2}	12517	12466	12573	12480	12435	0,0010	0,2371	0,3970
² H _{9/2}	12710	12618	12738	12590	12584	0,0092	0,0080	0,1154
⁴ F _{7/2}	13504	13437	13460	13500	13397	0	0,0027	0,2352
⁴ S _{3/2}	13435	13524	13565	13500	13568	0,0010	0,0422	0,4245
⁴ F _{9/2}	14793	14722	14854	14700	14649	0,0009	0,0092	0,0417
² H _{11/2}	16001	15935	16026	15870	15924	0,0001	0,0027	0,0104
⁴ G _{5/2}	16999	17135	17167	17300	17127	0,8979	0,4093	0,0359
² G _{7/2}	17194	-	17333	17460	17414	0,0757	0,1848	0,0314
² K _{13/2}	18874	-	19018	-	18976	0,0068	0,0002	0,0312
⁴ G _{7/2}	18965	19020	19103	19160	19275	0,0550	0,1570	0,0553
⁴ G _{9/2}	19369	19434	19544	19550	19520	0,0046	0,0608	0,0406
² K _{15/2}	20858	-	21016	21000	20974	0	0,0052	0,0143
² G _{9/2}	21060	21056	21171	21300	-	0,0010	0,0148	0,0139
² (D,P) _{3/2}	21191	21129	21266	21300	-	0	0,0188	0,0002
² G _{11/2}	21357	21426	21563	21650	21596	~0	0,0053	0,0080

continuação da tabela AP.2

$^2P_{1/2}$	23050	23214	23140	23250	23182	0	0,0367	0
$^2D_{5/2}$	23750	23780	23865	23900	23777	~0	0,0002	0,0021
$^2(P,D)_{3/2}$	26158	26160	26260	26300	-	0	0,0014	0,0008
$^4D_{4/2}$	27990	27981	28312	28300	-	0	0,1960	0,0170
$^4D_{5/2}$	28187	-	28477	28500	28296	0,0001	0,0567	0,0275
$^2I_{11/2}$	28388	-	28624	-	-	0,0049	0,0146	0,0034
$^4D_{1/2}$	28563	28563	28894	28850	-	0	0,2584	0
$^2L_{15/2}$	-	-	29260	-	-	0	0,0248	0,0097
$^2I_{13/2}$	-	-	29966	-	-	0,0001	0,0013	0,0017
$^4D_{7/2}$	-	-	30554	30500	-	~0	0,0037	0,0080
$^2L_{17/2}$	-	-	30747	-	-	0	0,0010	0,0012
$^2H_{9/2}$	-	-	32567	-	-	0,0001	0,0085	0
$^2D_{3/2}$	-	-	33481	33400	-	0	0,0112	0,0012
$^2H_{11/2}$	-	-	33913	-	-	0,0001	0,0001	0,0002
$^2D_{5/2}$	-	-	34474	34450	-	0,0007	0,0006	0,0034
$^2F_{5/2}$	-	-	38504	38500	-	0,0021	0,0033	0
$^2F_{7/2}$	-	-	39926	39950	-	~0	0,0004	0,0007
$^2G_{9/2}$	-	-	47696	47700	-	~0	0,0015	0,0001
$^2G_{7/2}$	-	-	48586	48600	-	0,0004	0,0024	0,0002

**AP-IV. VALORES TÍPICOS DOS PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS
OBTIDOS PELA TEORIA DE JUDD-OFELT PARA Nd³⁺**

A seguir são apresentadas várias tabelas ([Tabela AP.3-10](#)) com resultados obtidos neste trabalho e em outros trabalhos com matrizes vítreas, a fim de comparação.

Tabela AP.3 Probabilidade de Emissão Espontânea $A(^4F_{3/2}, ^4F_{J'}) (s^{-1})$.

J'	Nd:LiBO [*]	BNPA+1,9Nd ₂ O ₃ (wt%) [**]	LBA+2,0Nd ₂ O ₃ (wt%)	LBA+2,0Nd ₂ O ₃ + 2,0TiO ₂ (wt%)
13/2	378	289	364	77
11/2	2557	1176	562	504
9/2	3358	1183	680	663

*(DEVI e JAYASANKAR, 1995); **(SOUZA, 2009)

Tabela AP.4 Taxa de Ramificação $\beta(^4F_{3/2}, ^4F_{J'})$ (%).

J'	Nd:LiBO [*]	BNPA+1,9Nd ₂ O ₃ (wt%) [**]	LBA+2,0Nd ₂ O ₃ (wt%)	LBA+2,0Nd ₂ O ₃ + 2,0TiO ₂ (wt%)
13/2	0,3	11	20	7
11/2	6,0	44	34	42
9/2	53,0	44	41	51

*(DEVI e JAYASANKAR, 1995); ** (SOUZA, 2009)

Tabela AP.5 Parâmetros de Intensidade Ω_λ (10^{-20}cm^2).

Ω_λ	SNPZ+3%Nd ₂ O ₃ (wt%) [*]	BNPA+1,9Nd ₂ O ₃ (wt%) [**]	LBA+2,0%Nd ₂ O ₃ (wt%)	LBA+2,0Nd ₂ O ₃ + 2,0TiO ₂ (wt%)
Ω_2	3,05	4,46	0,97	1,01
Ω_4	8,56	4,50	2,93	2,92
Ω_6	2,81	4,30	1,62	1,44

*(SERQUEIRA, 2004); ** (SOUZA, 2009)

Tabela AP.6 Seção Eficaz de Emissão $\sigma(^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{J'})$ ($\times 10^{-21}\text{cm}^2$).

Concentração X(wt%)	SNAB + xNd ₂ O ₃ (wt%)[*]			LBA + xNd ₂ O ₃ (wt%)			LBA + 2,0Nd ₂ O ₃ + xTiO ₂ (wt%)		
	$^4I_{13/2}$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{9/2}$	$^4I_{13/2}$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{9/2}$	$^4I_{13/2}$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{9/2}$
1,0	3,45	11,26	3,97	2,45	3,28	2,47	4,92	2,25	2,01
1,5	3,83	11,83	3,97	5,56	1,95	2,23	3,88	2,27	1,65
2,0	4,11	13,48	3,73	5,21	1,62	1,79	4,29	2,10	1,78
2,5	4,22	14,26	3,76	3,37	1,83	1,54	4,36	2,64	1,41
3,0	4,36	14,08	3,59	6,1	2,36	1,36	4,71	2,87	1,54
3,5	4,50	14,78	3,62	4,93	3,14	1,35	3,87	2,23	1,98
4,0	4,40	14,29	3,27	4,68	2,64	1,47	3,4	1,79	1,63
4,5	4,57	14,57	3,34	4,19	1,93	1,15	5,08	2,08	1,92
5,0	4,50	14,36	3,16	4,92	2,29	1,16	3,10	2,03	1,74

*(DANTAS et al., 2011)

Tabela AP.7 Qualidade Espectroscópica - χ

SBP + XNd ₂ O ₃ (%wt) [*]		LBA+XNd ₂ O ₃ (wt%)		LBA + 2,0Nd ₂ O ₃ + YTiO ₂ (%wt)	
X	χ	X	χ	Y	χ
1,0	0,89	1,0	3,45	1,0	1,98
1,5	0,74	1,5	2,39	1,5	2,06
2,0	0,52	2,0	1,73	2,0	2,02
2,5	0,35	2,5	1,64	2,5	2,34
3,0	0,29	3,0	1,33	3,0	2,38
3,5	0,25	3,5	1,3	3,5	2,5
4,0	0,26	4,0	1,15	4,0	2,31
4,5	0,31	4,5	1,1	4,5	2,47
5,0	0,44	5,0	1,11	5,0	2,47

*(DANTAS et al., 2011,b)

Tabela AP.8 Tempo de Vida Luminescente (Experimental) (μ s).

SNPZ + XNd ₂ O ₃ (%wt) [*]		LBA+XNd ₂ O ₃ (wt%)		LBA + 2,0Nd ₂ O ₃ + YTiO ₂ (%wt)	
X	τ_{exp}	X	τ_{exp}	Y	τ_{exp}
1	310	1,0	226	1,0	222
3	309	1,5	230	1,5	220
5	305	2,0	232	2,0	225
7	302	2,5	233	2,5	228
9	301	3,0	226	3,0	228
11	295	3,5	222	3,5	222
13	289	4,0	221	4,0	224
15	287	4,5	211	4,5	223
17	281	5,0	206	5,0	224

*(SERQUEIRA, 2004)

Tabela AP.9 Tempo de Vida Radiativo (Calculado) (μs).

SNPZ + XNd ₂ O ₃ (wt%) [*]		LBA+XNd ₂ O ₃ (wt%)		LBA + 2,0Nd ₂ O ₃ + YTio ₂ (wt%)	
X	τ_{cal}	X	τ_{cal}	Y	τ_{cal}
1	324	1,0	666	1,0	796
3	318	1,5	751	1,5	768
5	313	2,0	749	2,0	800
7	309	2,5	783	2,5	783
9	307	3,0	798	3,0	698
11	304	3,5	890	3,5	761
13	303	4,0	810	4,0	714
15	302	4,5	925	4,5	794
17	301	5,0	882	5,0	822

*(SERQUEIRA, 2004)

Tabela AP.10 Eficiência Quântica $\eta(J)$ (%).

SNPZ + XNd ₂ O ₃ (wt%)[*]		LBA+XNd ₂ O ₃ (wt%)		LBA + 2,0Nd ₂ O ₃ + YTio ₂ (wt%)	
X	$\eta(J)$	X	$\eta(J)$	Y	$\eta(J)$
1	95,45	1,0	34,05	1,0	27,99
3	96,87	1,5	28,58	1,5	28,66
5	97,61	2,0	30,96	2,0	28,11
7	97,79	2,5	29,76	2,5	30,09
9	97,54	3,0	27,42	3,0	32,66
11	96,91	3,5	24,94	3,5	29,22
13	95,99	4,0	27,25	4,0	31,43
15	94,84	4,5	22,80	4,5	28,13
17	93,49	5,0	23,35	5,0	27,25

*(SERQUEIRA, 2004)